

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-018787

(43)Date of publication of application : 22.01.2004

(51)Int.Cl. C08F 26/12
C07D209/80
C07D209/88
C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/22

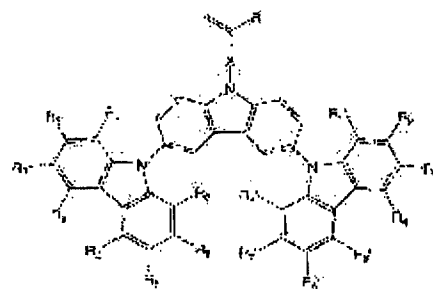
(21)Application number : 2002-179094 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 19.06.2002 (72)Inventor : WATANABE TADASUKE
OKADA HISASHI

(54) CARBAZOLE DERIVATIVE, POLYMER OF THE SAME AND LIGHT-EMITTING ELEMENT CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new carbazole derivative providing a guest material in a light-emitting layer giving blue to blue green color phosphorescence of an organic EL element capable of emitting triplet light, and a polymer-based host material having a minimum excitation triplet energy and being used by its application, also capable of making a film by applying, and useful as a photo-converting element, an electrophotography, a thermochromic element, an optical memory element, etc.

SOLUTION: This carbazole derivative is expressed by general-formula (1) in image 1 (wherein, R, R1 to R8, R1' to R8' may be the same or different and are each H or a substituting group; and X is a single bond or a divalent organic group).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates especially to an organic electroluminescence (EL) component about the light emitting device which contains it in a carbazole derivative and its polymer, and a list.

[0002]

[Description of the Prior Art]

The ideal low-molecular host ingredient which has T1 [high] as a host ingredient for organic electroluminescence devices recognizes various existence. When using these for manufacture of a light emitting device, there is the need for vacuum deposition. Therefore, the host ingredient of the polymer type which can be applied from viewpoints, such as simplification of a production process, workability, and large-area-izing, is desirable.

[0003]

If the host polymer known now is applied in the shape of film, T1 will fall sharply and luminous efficiency will also fall. The bis(diarylamine) carbazole derivative which has diarylamine on the carbazole radical in a carbazole system polymer is indicated by JP,2002-47271,A and JP,2002-124389,A. The host polymer in which short wave luminescence that it can apply and efficient is possible was not found out, but development was desired.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

The first purpose of this invention is in offer of the guest ingredient in the luminous layer which gives the blue of an organic EL device in which triplet luminescence is possible - bluish green color phosphorescence. the second purpose of this invention -- the minimum excitation triplet energy -- having -- and spreading -- it is in offer about an usable polymer system host ingredient. Spreading film production is possible for the third purpose of this invention, and it is in a light-transforming element, electrophotography, a thermochromic component, an optical-memory component, etc. about a useful new carbazole derivative at offer.

[0005]

[Means for Solving the Problem]

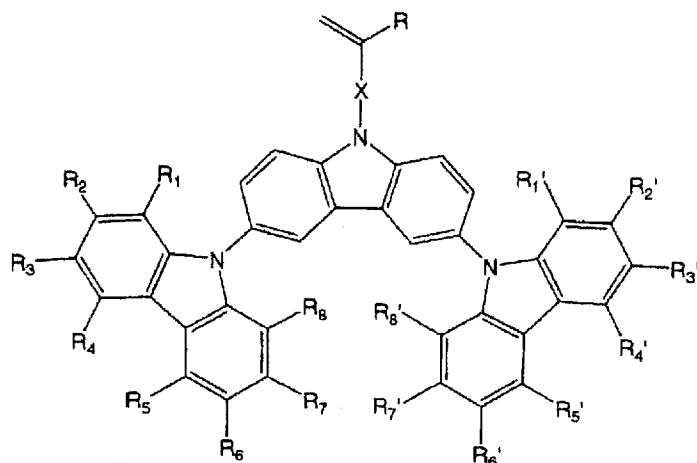
The above-mentioned technical problem is attained by the following means.

(1) The compound expressed with the following general formula (I).

General formula (I)

[0006]

[Formula 6]



[0007]

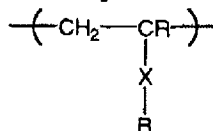
a general formula -- (I) -- setting -- R -- one -- R -- two -- R -- three -- R -- four -- R -- five -- R -- six -- R -- seven -- R -- eight -- R -- one -- ' -- R -- two -- ' -- R -- three -- ' -- R -- four -- ' -- R -- five -- ' -- R -- six -- ' -- R -- seven -- ' -- and -- R -- eight -- ' -- the same -- even if -- you may differ -- a hydrogen atom -- or -- a substituent -- expressing . X expresses single bond or the organic radical of bivalence.

(2) The polymer which has the repeating unit expressed with a general formula (II).

General formula (II)

[0008]

[Formula 7]

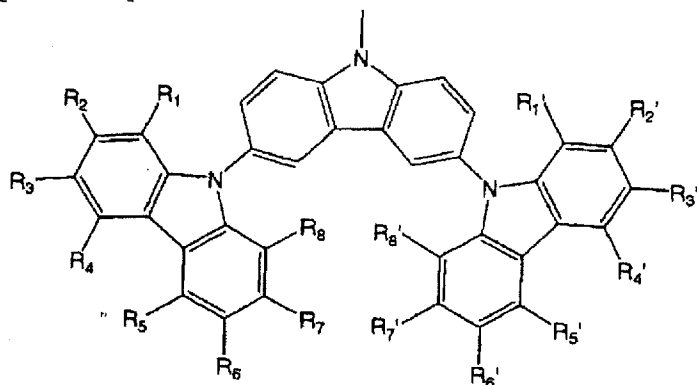


[0009]

(In a general formula (II), R expresses a hydrogen atom or a substituent.) X expresses single bond or the organic radical of bivalence. B,

[0010]

[Formula 8]



[0011]

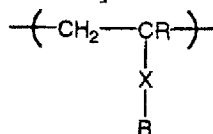
It comes out. here -- R -- one -- R -- two -- R -- three -- R -- four -- R -- five -- R -- six -- R -- seven -- R -- eight -- R -- one -- ' -- R -- two -- ' -- R -- three -- ' -- R -- four -- ' -- R -- five -- ' -- R -- six -- ' -- R -- seven -- ' -- and -- R -- eight -- ' -- the same -- even if -- you may differ -- a hydrogen atom or a substituent -- expressing .

(3) The light emitting device which is a light emitting device which has two or more organic layers which contain a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [of a pair], and contains the polymer which has the repeating unit to which at least one layer is expressed with the following general formula (II).

General formula (II)

[0012]

[Formula 9]

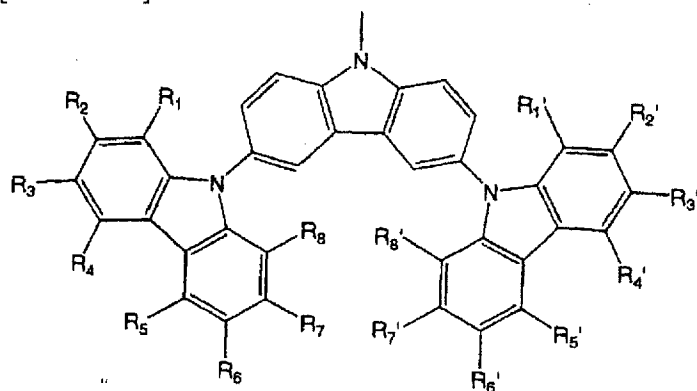


[0013] "

(In a general formula (II), R expresses a hydrogen atom or a substituent.) X expresses single bond or the organic radical of bivalence. B,

[0014]

[Formula 10]



[0015]

It comes out. here -- R -- one -- R -- two -- R -- three -- R -- four -- R -- five -- R -- six -- R -- seven -- R -- eight -- R -- one -- ' -- R -- two -- ' -- R -- three -- ' -- R -- four -- ' -- R -- five -- ' -- R -- six -- ' -- R -- seven -- ' -- and -- R -- eight -- ' -- the same -- even if -- you may differ -- a hydrogen atom or a substituent -- expressing .

[0016]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, this invention is explained to a detail.

(Carbazole derivative)

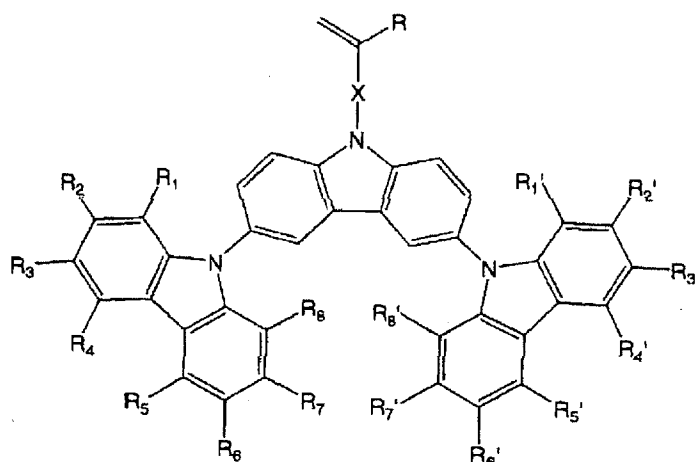
This invention is a compound expressed with the following general formula (I) in the first place. This compound is a monomer used for composition of the polymer which has the repeating unit expressed

with the above-mentioned general formula (II).

General formula (I)

[0017]

[Formula 11]



[0018]

a general formula -- (I) -- setting -- R -- R -- one -- R -- two -- R -- three -- R -- four -- R -- five -- R -- six -- R -- seven -- R -- eight -- R -- one -- ' -- R -- two -- ' -- R -- three -- ' -- R -- four -- ' -- R -- five -- ' -- R -- six -- ' -- R -- seven -- ' -- and -- R -- eight -- ' -- the same -- even if -- you may differ -- a hydrogen atom or a substituent -- expressing -- X -- single bond or the organic radical of bivalence -- expressing .

R -- R -- one -- R -- two -- R -- three -- R -- four -- R -- five -- R -- six -- R -- seven -- R -- eight -- R -- one -- ' -- R -- two -- ' -- R -- three -- ' -- R -- four -- ' -- R -- five -- ' -- R -- six -- ' -- R -- seven -- ' -- and -- R -- eight -- ' -- expressing -- having -- a substituent -- ***** -- the following -- monovalence -- a substituent -- mentioning -- having .

[0019]

(Substituent of monovalence)

an alkyl group (they are carbon numbers 1-8 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-12 --) for example, methyl, ethyl, iso-propyl, tert-butyl, n-octyl, n-DESHIRU, n-hexadecyl, cyclo propyl, cyclopentyl, cyclohexyl, etc. are mentioned. an alkenyl radical (especially, it is carbon numbers 2-8 preferably, for example, vinyl, an allyl compound, 2-butenyl, 3-pentenyl, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-12 --) an alkynyl group (they are carbon numbers 2-8 especially preferably desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-12 --) for example, propargyl, 3-cutting-pliers nil, etc. are mentioned. an aryl group (especially, it is carbon numbers 6-12 preferably, for example, phenyl, p-methylphenyl, naphthyl, anthryl, phenan tolyl, pyrenyl, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 6-30 -- more -- desirable -- carbon numbers 6-20 --) the amino group (desirable -- carbon numbers 0-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 0-10 -- especially, it is carbon numbers 0-6 preferably, for example, amino, methylamino, dimethylamino, diethylamino, dibenzylamino, etc. are mentioned.),

[0020]

an alkoxy group (they are carbon numbers 1-8 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-12 --) for example, methoxy and ethoxy ** butoxy etc. is mentioned. an aryloxy group (especially, it is carbon numbers 6-12 preferably, for example, phenyloxy, 2-naphthyloxy, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 6-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 6-16 --) a heterocycle oxy-radical (they are carbon numbers 4-12 especially preferably

desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 3-16 --) for example, pyridino oxy-** pilus MIJINO oxy-** pyridazino oxy-** BENZUIMIDAZORIRUOKISHI etc. is mentioned. a silyloxy radical (especially, it is carbon numbers 3-20 preferably, for example, trimethylsilyloxy, t-butyltrimethylsilyloxy, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 3-40 -- more -- desirable -- carbon numbers 3-30 --) an acyl group (desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 -- especially, it is carbon numbers 1-12 preferably, for example, acetyl, benzoyl, the formyl, pivaloyl, etc. are mentioned.),

[0021]

an alkoxy carbonyl group (they are carbon numbers 2-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-16 --) for example, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, etc. are mentioned. an aryloxy carbonyl group (especially, it is carbon numbers 7-10 preferably, for example, phenyloxy carbonyl etc. is mentioned. desirable -- carbon numbers 7-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 7-16 --) an acyloxy radical (they are carbon numbers 2-10 especially preferably desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-16 --) for example, acetoxyl, benzoyloxyl, etc. are mentioned. the acylamino radical (especially, it is carbon numbers 2-10 preferably, for example, acetylamino, benzoylamino, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-16 --) an alkoxycarbonylamino radical (they are carbon numbers 2-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 2-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-16 --) for example, methoxycarbonylamino etc. is mentioned. an aryloxy carbonylamino radical (especially, it is carbon numbers 7-12 preferably, for example, phenyloxy carbonylamino etc. is mentioned. desirable -- carbon numbers 7-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 7-16 --) **

[0022]

a sulfonylamino radical (they are carbon numbers 1-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) for example, methanesulfonylamino, benzenesulfonyl amino, etc. are mentioned. a sulfamoyl group (especially, it is carbon numbers 0-12 preferably, for example, sulfamoyl, methyl sulfamoyl, dimethyl sulfamoyl, phenyl sulfamoyl, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 0-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 0-16 --) a carbamoyl group (they are carbon numbers 1-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon 1-16 --) for example, carbamoyl, methylcarbamoyl, diethylcarbamoyl, phenylcarbamoyl, etc. are mentioned. an alkylthio group (especially, it is carbon numbers 1-12 preferably, for example, a methylthio, ethyl thio, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) an arylthio radical (they are carbon numbers 6-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 6-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 6-16 --) for example, phenylthio etc. is mentioned. a heterocycle thio radical (especially, it is carbon numbers 4-12 preferably, for example, pyridino thio, pilus midge OCHIO, pyridazino thio, benzimidazolyl thio, thiadiazolyl thio, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 2-16 --) **

[0023]

a sulfonyl group (they are carbon numbers 1-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) for example, mesyl, tosyl, etc. are mentioned. a sulfinyl group (especially, it is carbon numbers 1-12 preferably, for example, methane sulfinyl, benzene sulfinyl, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) an ureido radical (especially, it is carbon numbers 1-12 preferably, for example, ureido, methyl ureido, phenyl ureido, etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) a phosphoric-acid amide group (they are carbon numbers 1-12 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 --) for example, a diethyl phosphoric-acid amide, a phenyl phosphoric-acid amide, etc. are mentioned. a hydroxy group, a sulfhydryl group, and a halogen atom (for example, a fluorine atom --) A chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a cyano group, a sulfonic group, a carboxyl group, a nitro group, a hydroxamic acid radical, a SURUFINO radical, a hydrazino radical, an imino group, and a heterocycle radical (they are carbon numbers 1-12 more preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- as a hetero atom) for

example, a nitrogen atom, an oxygen atom, and a sulfur atom -- imidazolyl, pyridyl, quinolyl, a furil, thienyl, piperidyl, morpholino, benzoxazolyl, benzoimidazolyl, benzothiazolyl, carbazolyl, AZEPINIRU, etc. are specifically mentioned. a silyl radical (desirable -- carbon numbers 3-40 -- more -- desirable -- 3-30 -- especially, it is 3-24 preferably, for example, trimethylsilyl, triphenyl silyl, etc. are mentioned.) etc. is mentioned. These substituents may be permuted further. moreover, in a certain case, two or more substituents may be the same, or may differ. Moreover, when possible, it may connect mutually and a ring may be formed.

[0024]

It is a hydrogen atom or a methyl group preferably as R, and is a hydrogen atom especially preferably.

[0025]

R -- one -- R -- two -- R -- four -- R -- five -- R -- seven -- R -- eight -- R -- one -- ' -- R -- two -- ' -- R -- four -- ' -- R -- five -- ' -- R -- seven -- ' -- and -- R -- eight -- ' ***** -- it is an alkyl group or a hydrogen atom preferably, and is a hydrogen atom especially preferably.

[0026]

It is a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a heterocycle radical preferably as R₃, R₆, R_{3'}, and R_{6'}, is a hydrogen atom, an alkyl group, or a heterocycle radical more preferably, and is a hydrogen atom especially preferably.

[0027]

as the organic radical of expressing [with X] bivalence -- an alkylene group (they are carbon numbers 1-8 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-12 --) for example, a methylene group (-CH₂-), ethylene (-CH₂CH₂-), a trimethylene radical (-CH₂CH₂CH₂-), etc. are mentioned. an arylene radical (especially, it is carbon numbers 6-12 preferably, for example, a phenylene group (-C₆H₄-), a naphthylene radical (-C₁₀H₆-), etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 6-30 -- more -- desirable -- carbon numbers 6-20 --) an oxyalkylene radical (they are carbon numbers 1-8 especially preferably desirable -- carbon numbers 1-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-12 --) for example, an oxy-methylene group (-OCH₂-), an oxyethylene radical (-OCH₂CH₂-), etc. are mentioned. an oxy-arylene radical (especially, it is carbon numbers 6-12 preferably, for example, an oxy-phenylene group (-OC₆H₄-), an oxy-naphthylene radical (-OC₁₀H₆-), etc. are mentioned. desirable -- carbon numbers 6-20 -- more -- desirable -- carbon numbers 6-16 --) An oxycarbonyl radical (-COO-), an imino carbonyl group (-CONH-), an ureylene radical (-NHCONH-), etc. are mentioned. The organic radical of such bivalence may be permuted by the further above-mentioned substituent.

[0028]

Preferably as X, it is single bond, a methylene group, or a phenylene group, and is single bond especially preferably.

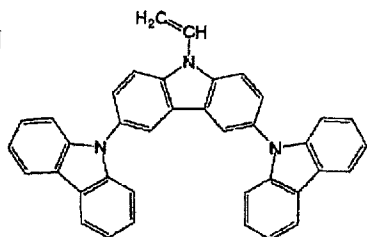
[0029]

Although the example of a compound expressed with a general formula (I) below is given, this invention is not limited to these.

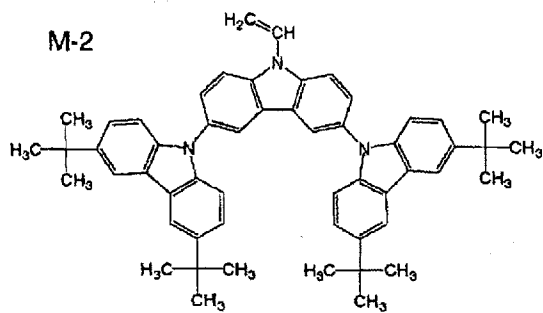
[0030]

[Formula 12]

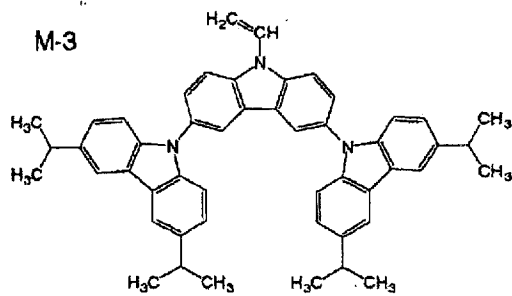
M-1



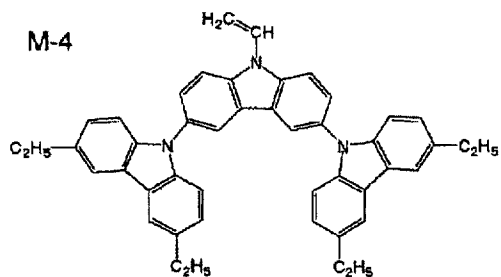
M-2



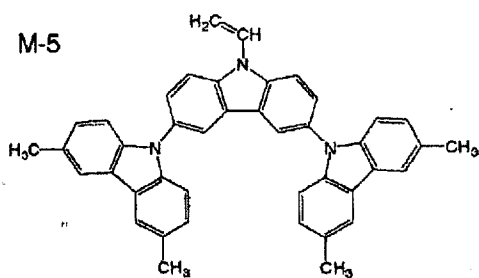
M-3



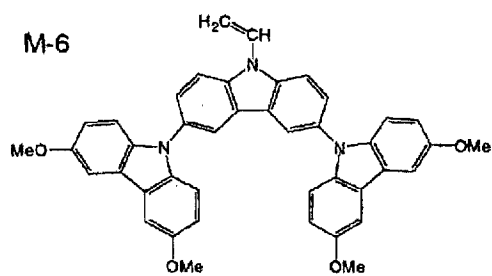
M-4



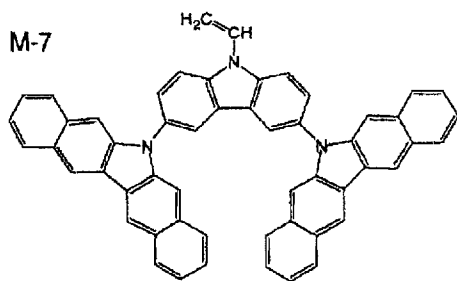
M-5



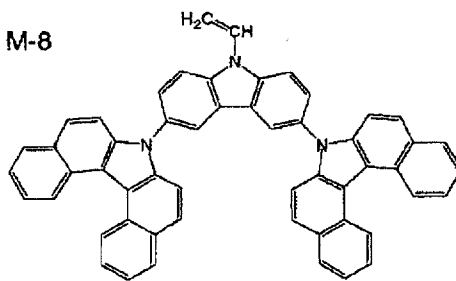
M-6



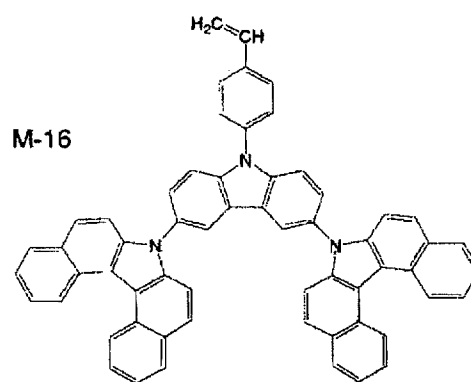
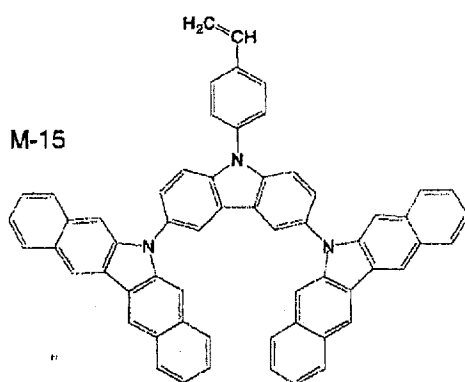
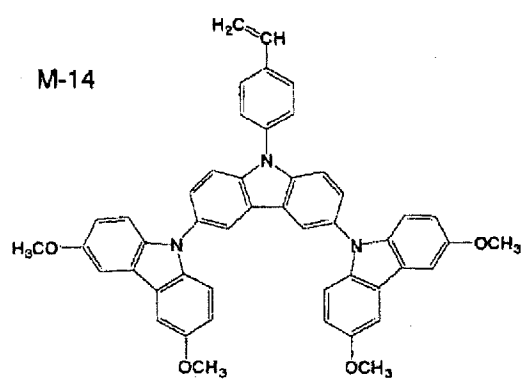
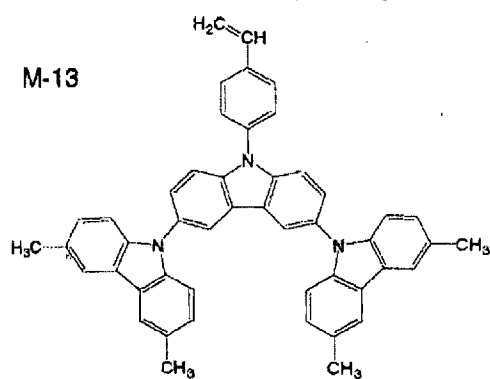
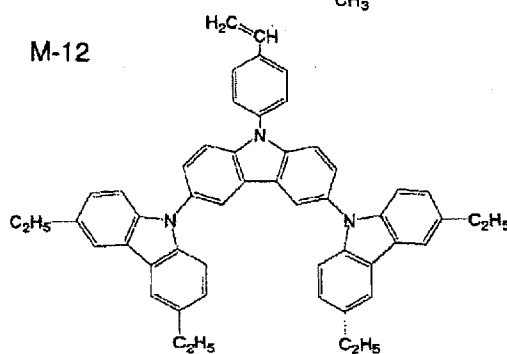
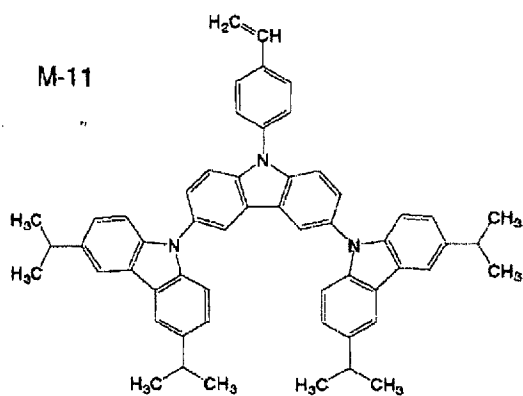
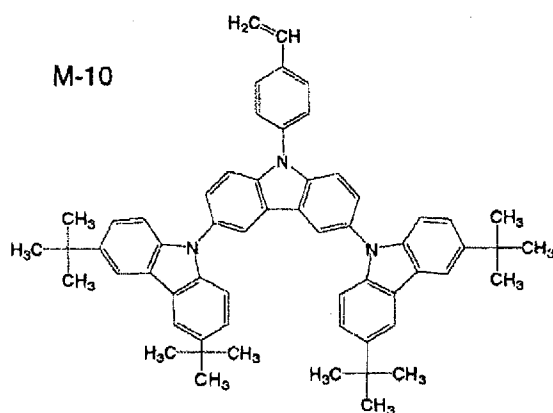
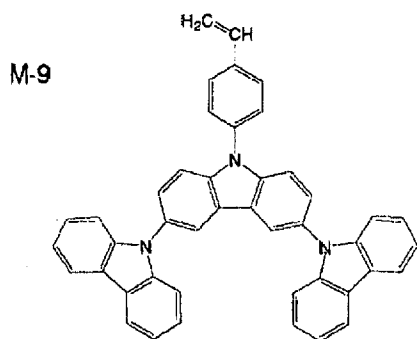
M-7



M-8



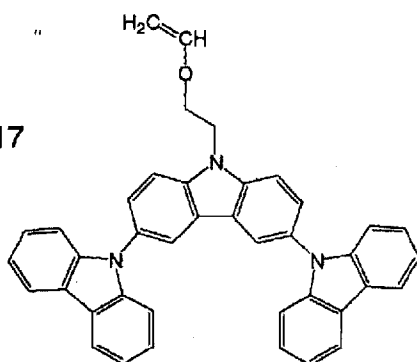
[0031]
[Formula 13]



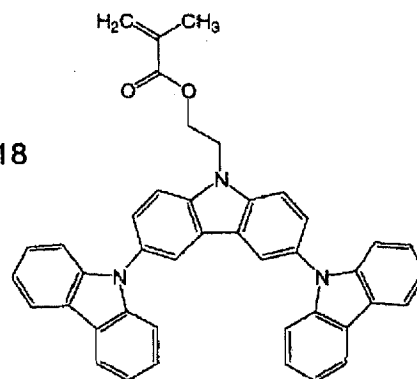
[0032]

[Formula 14]

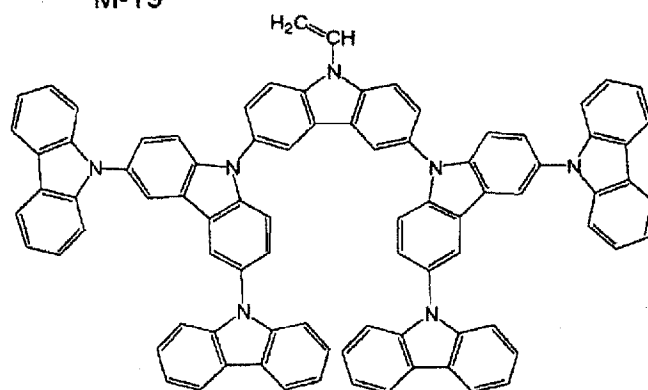
M-17



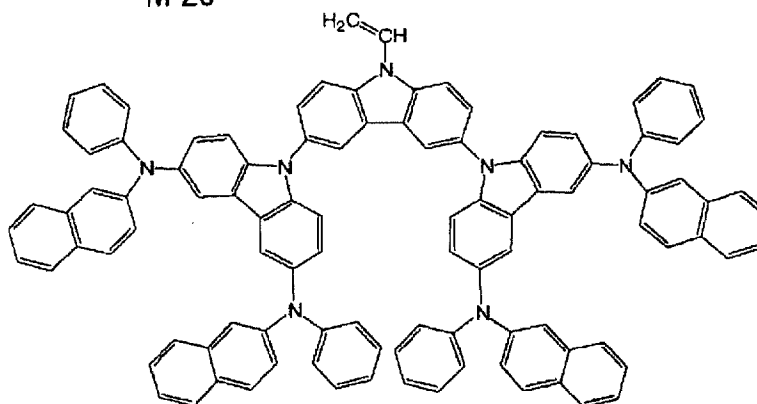
M-18



M-19



M-20



[0033]

Next, a part of synthetic example of a carbazole derivative expressed with the general formula (I) in this invention is shown below. In addition, 3 and 6-dibromo carbazole (Aldrich make) used as a raw material and the carbazole are available in a commercial item, and a permutation carbazole can be compounded by the permutation phenylhydrazine hydrochloride and the permutation cyclohexanone ("precision organic synthesis" ***** p339-340, L.F.Tieze, Th.Eicher work, Koya, Ogasawara translation). Moreover, it refers to Synthesis Communication 2000, 30, and 3341, and N-vinylation can compound them.

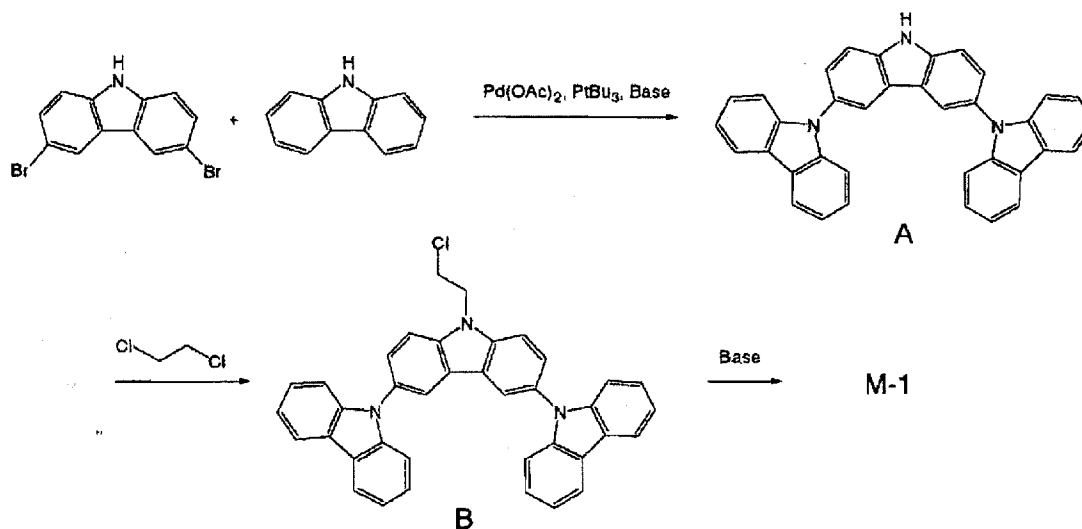
[0034]

The synthetic example 1

Composition of the instantiation compound M-1

[0035]

[Formula 15]



[0036]

Composition of intermediate field A

Into alt.xylene 100mL in the eggplant flask by which the nitrogen purge was carried out, 3 and 6-dibromo carbazole 35.0g, carbazole 36.1g, acetic-acid palladium 1.3g, tris tertiary butyl phosphine 4.3mL, and carbonic acid rubidium 150.0g are taught, and it is made to react at 120 degrees C for 8 hours. 5.2g of white solid-states A is obtained by refining and recrystallizing a product with a column chromatography. 10% of yield.

Composition of intermediate field B

A4.8g compounded above is dissolved in 1,2-dichloroethane 28mL, 4.4g [of potassium hydroxides], 3.5g [of potassium carbonate], and tetrabutylammonium star's picture 0.3g is taught, and it stirs at 60 to 70 degrees C for 6 hours. Suction filtration of the contents is carried out, methylene chloride 60mL and deionized water 5mL are added to a filtrate, and a liquid separation extract is carried out. Magnesium sulfate desiccation of the obtained organic layer is carried out, a solvent is evaporated and vacuum concentration is carried out. This concentration liquid is given to a column chromatography, and white solid-state B1.6g is obtained. 30% of yield.

[0037]

Composition of M-1

B1.6g compounded above is flowed back [be / it / under / in which isopropyl alcohol 20mL, 11.0g / of potassium hydroxides /, and hydroquinone 0.01g was dissolved / adding] for 6 hours. Isopropyl alcohol

is evaporated, it condenses and a methylene chloride/water extracts. Magnesium sulfate desiccation is carried out and vacuum concentration of the organic layer is carried out. If the obtained solid-state is recrystallized with a heat methanol, 0.9g of white crystals M-1 will be obtained. 60% of yield.

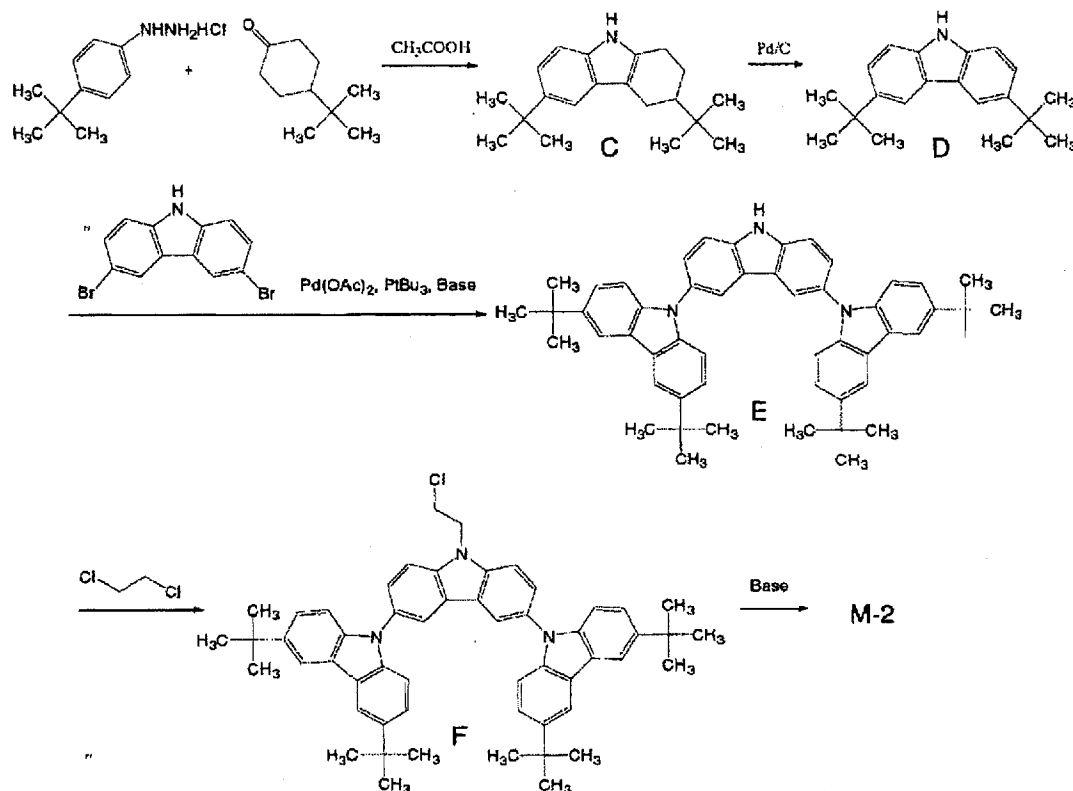
[0038]

The synthetic example 2

Composition of the instantiation compound M-2

[0039]

[Formula 16]



[0040]

Composition of intermediate field C

The solution which melted 68.2g of 4-tertiary butylphenyl hydrazine hydrochloride in acetic-acid 800mL, and melted 4-tertiary-butyl cyclohexanone 56.4g to acetic-acid 80mL under heating stirring at 130 to 140 degrees C is dropped. It flows back for 1 hour and water 400mL is added. It suction-filters, and ethanol-washes, the vacuum drying of the obtained white solid-state is carried out, and white solid-state C38.3g is obtained.

[0041]

Composition of intermediate field D

C obtained above is melted to mesitylene 450mL, and it flows back by adding palladium carbon 5.1g 10% for 6 hours. Cerite filtration of the reaction mixture is carried out, and ethyl acetate washes. If the solvent of the obtained filtrate is evaporated, concentration processing is carried out and it recrystallizes in a methylene chloride/hexane, white needle crystal D29.3g will be obtained. 31% of two steps of yield.

[0042]

Composition of M-2

A three-stage is henceforth reacted like the synthetic example 1, and the white crystal M-2 is obtained.

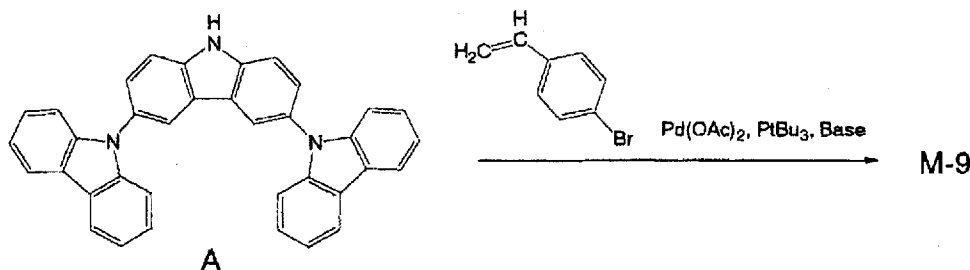
[0043]

The synthetic example 3

Composition of the instantiation compound M-9

[0044]

[Formula 17]



[0045]

Into alt.xylene 20mL in the eggplant flask by which the nitrogen purge was carried out, 4-bromostyrene 1.8g, A5:5g [which is obtained in the synthetic example 1], acetic-acid palladium 23mg, tris tertiary butyl phosphine 61mg, carbonic acid rubidiummg [6.9] and 2, and 6-JITA challis butylphenol 10mg is taught, and it is made to react at 120-130 degrees C for 7 hours. An ethyl-acetate extract, brine washing, magnesium sulfate desiccation, and a reaction solvent are evaporated, and a product is condensed. A column chromatography refines the obtained liquid and 1.3g of white solid-states M-9 is obtained by recrystallizing. 20% of yield.

[0046]

(Carbazole derivative polymer)

This invention is a polymer obtained [2nd] by carrying out the polymerization of the carbazole derivative including at least one kind in the carbazole derivative expressed with a general formula (I). In this specification, a carbazole derivative polymer is called the polymer of this invention.

[0047]

The polymer of this invention is a copolymer which consists of at least one kind of constituent of the homopolymer which makes a constituent one kind in the compound (monomer) expressed with a general formula (I) or the copolymer which makes a constituent two or more kinds in the compound (monomer) expressed with a general formula (I), and the compound (monomer) expressed with a general formula (I), and a constituent from monomers other than the monomer expressed with a general formula (I). In the case of a copolymer, any of a random copolymer or a block copolymer are sufficient.

[0048]

The polymer of this invention may be a copolymer which has the repeating unit expressed with the constituent from the monomer expressed with a general formula (I), i.e., said general formula, (II) as mentioned above, and the repeating unit which is a constituent from the other monomer. In this copolymer, the rate of the repeating unit expressed with a general formula (II) to the sum total of the two above-mentioned sorts of repeating units is more than 50 mol % preferably, is more than 70 mol % more preferably, and is more than 80 mol % especially preferably.

[0049]

As monomers other than the monomer expressed with said general formula (I), each vinyl monomer is usable. This monomer may be used independently or may be used together. [two or more] As the example, styrene, alpha methyl styrene, a butadiene, vinyl acetate, an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylic ester, methacrylic ester, acrylamide, methacrylamide, the monomer that connected various

functional groups with them are mentioned. The vinyl monomer which has various functional groups (each frame which shows a luminescence function, electron hole transportation ability, and electronic transportation ability) is explained below.

[0050]

Benzooxazole [for example,], benzimidazole, benzothiazole, styryl benzene, polyphenyl, diphenyl butadiene, tetra-phenyl butadiene, North America Free Trade Agreement RUIMIDO, coumarin, perylene, pyrene, and peri non, as a frame which shows a luminescence function, each functional group of oxadiazole, aldazine, PIRARIJIN, a cyclopentadiene, a bis-styryl anthracene, Quinacridone, a pyrrolo pyridine, a thiadiazolo pyridine, a cyclopentadiene, a styryl amine, and aromatic series JIMECHIRI DIN is mentioned. A coumarin, perylene, and a pyrene are desirable, perylene and a pyrene are [among these] more desirable, and a pyrene is still more desirable.

[0051]

as the frame which shows electron hole transportation ability -- for example, a carbazole, triazole, oxazole, oxadiazole, an imidazole, the poly aryl alkane, pyrazoline, a pyrazolone, a phenylenediamine, arylamine, an amino permutation chalcone, a styryl anthracene, and full -- me -- non, each functional group of a hydrazone, a stilbene, a silazane, an aromatic series tertiary-amine compound, a styryl amine compound, an aromatic series JIMECHIRI DIN system compound, and a porphyrin is mentioned. A carbazole, arylamine, and an aromatic series tertiary-amine compound are desirable, a carbazole and an aromatic series tertiary-amine compound are [among these] more desirable, and an aromatic series tertiary-amine compound is still more desirable.

[0052]

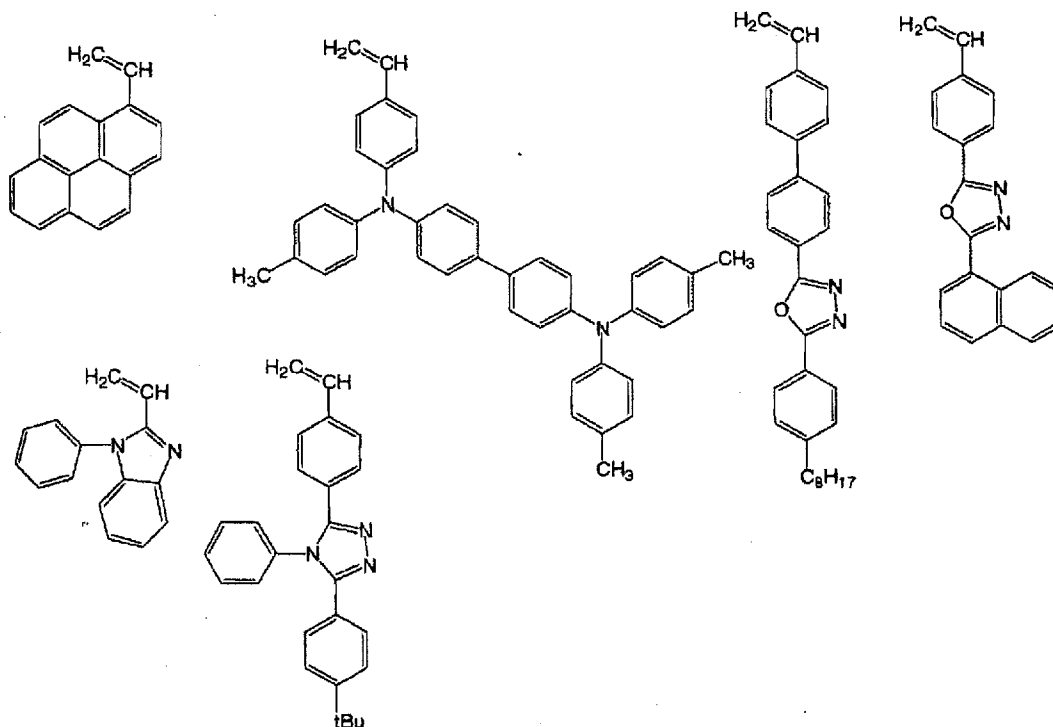
as the frame which shows electronic transportation ability -- for example, triazole, oxazole, oxadiazole, and full -- me -- non, each functional group of anthra quinodimethan, an anthrone, a diphenyl quinone, thiopyran dioxide, Calvi diimide, full ORENIRIDEN methane, JISUCHIRIRU pyrazine, naphthalene perylene, and a phthalocyanine is mentioned. Triazole, oxazole, and oxadiazole are desirable, oxazole and oxadiazole are [among these] more desirable, and oxadiazole is still more desirable.

[0053]

The following structures are especially specifically desirable among the vinyl monomers which furthermore have various functional groups (each frame which shows a luminescence function, electron hole transportation ability, and electronic transportation ability).

[0054]

[Formula 18]



[0055]

In addition, purity of the carbazole derivative monomer used for a polymerization is made into ten to 99.99 mass %, and preferably, even if compounds 50 to 99.99 mass % and other than the bis(carbazolyl) carbazole derivative monomer which is 70 to 99.99 mass % still more preferably, and is expressed with a general formula (I) are contained, a polymerization reaction advances.

[0056]

Although there is especially no limit and general technique, such as a radical polymerization, cationic polymerization, living cationic polymerization, anionic polymerization, living anionic polymerization, and coordination polymerization, is used, a radical polymerization, cationic polymerization, and living cationic polymerization are preferably used for the polymerization method of the polymer of this invention. The target polymer can be obtained to arbitration by changing factors, such as reaction temperature, a reaction solvent, reaction time, and a reaction initiator, with each of these polymerization methods.

[0057]

Although the molecular weight of the polymer of this invention changes with a polymerization method and conditions, 5 million or less [1000 or more] are desirable, it is more desirable still more desirable that it is [or more 2000] 2 million or less, and weight average molecular weight is 1 million or less [3000 or more]. 2 million or less [500 or more] are desirable, it is more desirable still more desirable that it is 1 million 1000 or more, and number average molecular weight is 500000 or less [2000 or more]. Weight average molecular weight/number average molecular weight is from 1 to 20, is from 1 to 15 preferably, and is from 1 to 10 still more preferably.

[0058]

Although the tacticity of the polymer of this invention changes with a polymerization method and conditions, syndiotactic ones, isotactic one, syndiotactic one / isotactic mixing, and atactic all can be taken.

[0059]

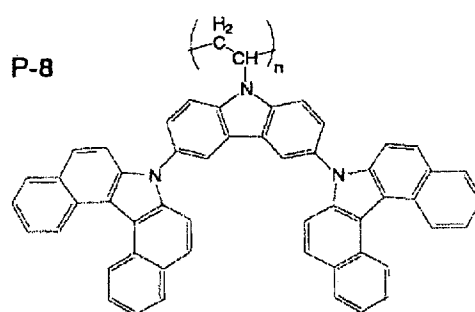
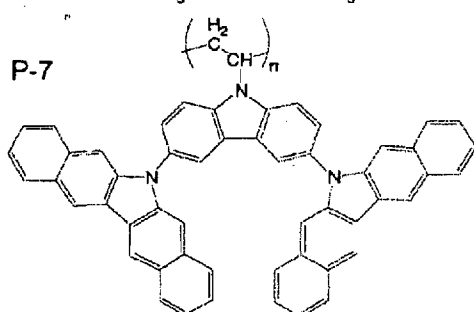
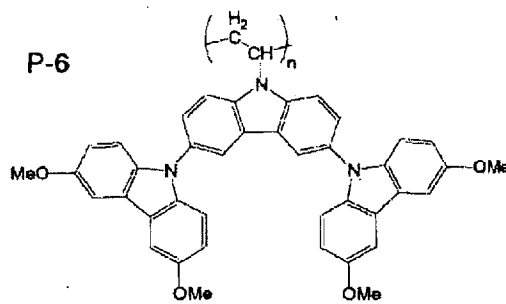
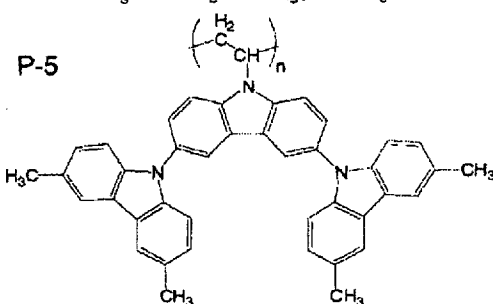
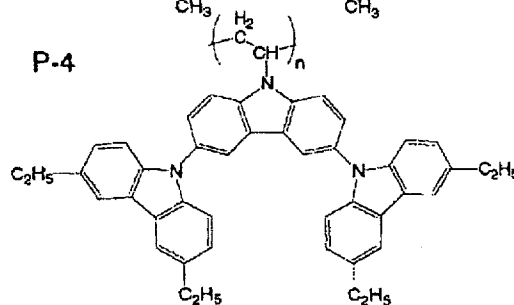
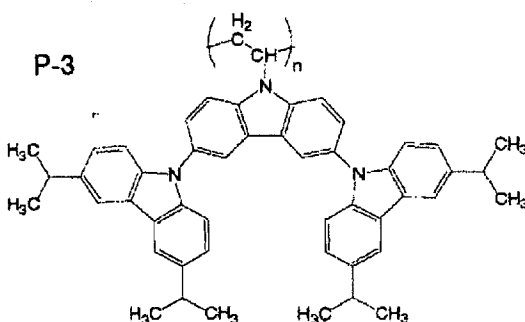
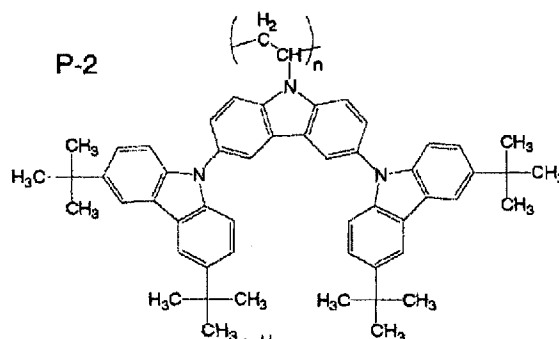
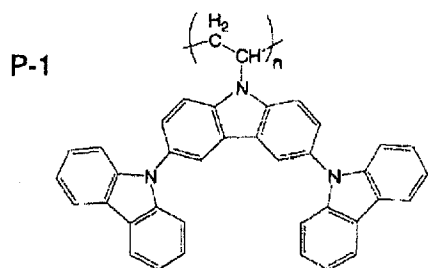
Especially the end group of the polymer of this invention can be embellished in living polymerization, although not limited.

[0060]

Although the example of the polymer of this invention is given to below, this invention is not limited to these. In addition, n expresses among a formula the integer which ****ed in molecular weight, and the end is omitted.

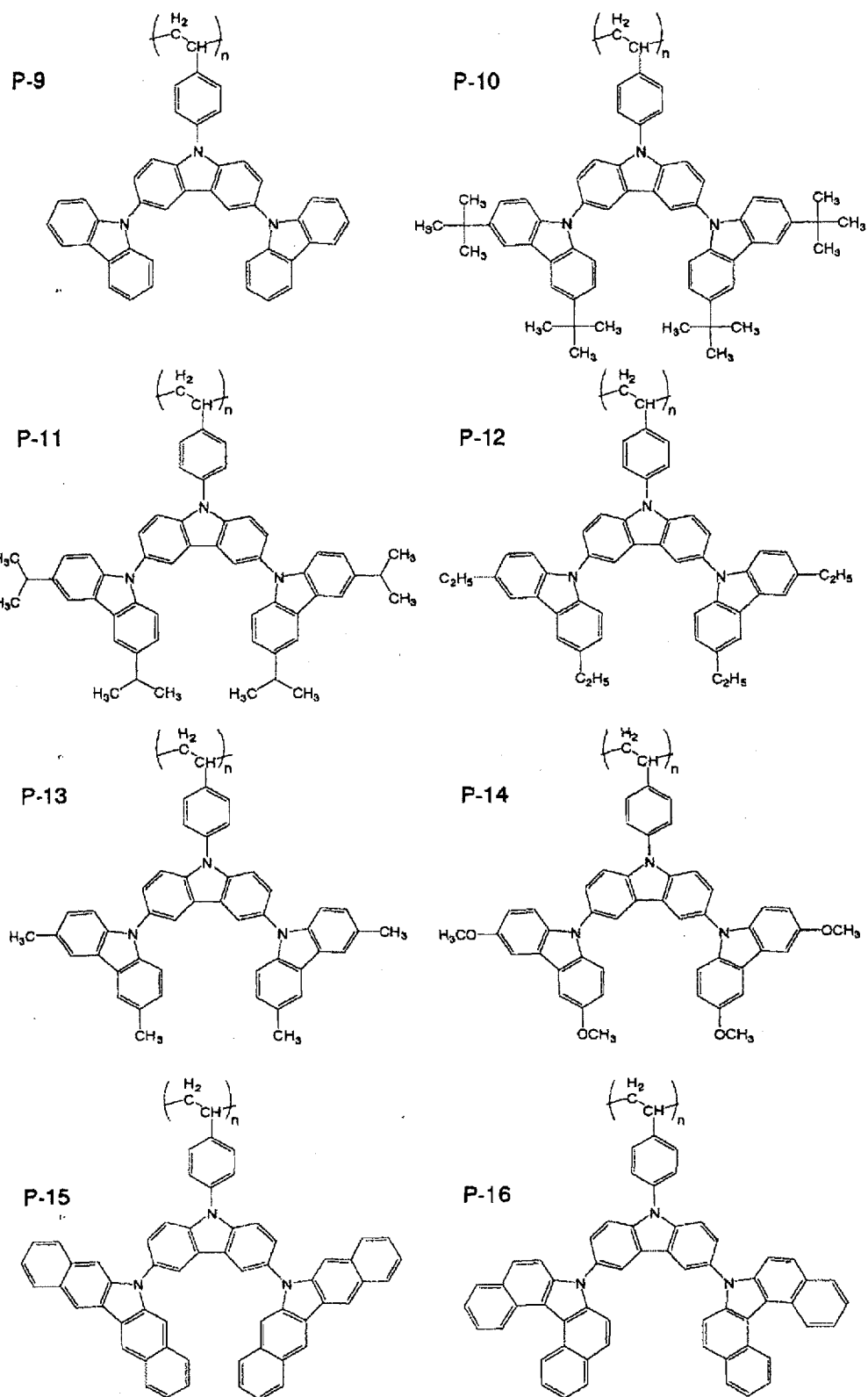
[0061]

[Formula 19]



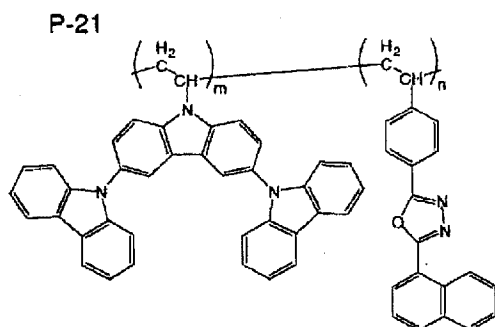
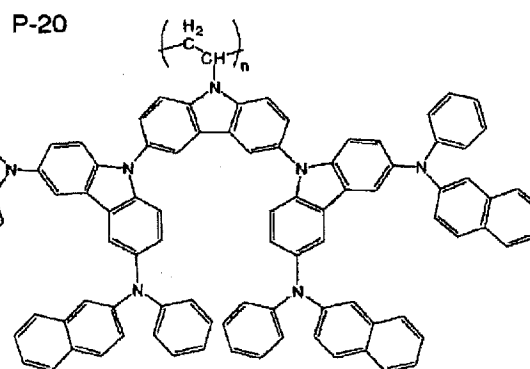
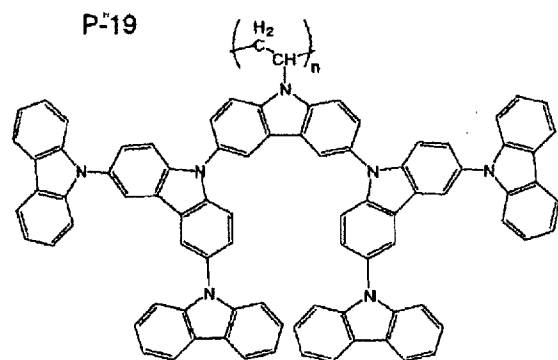
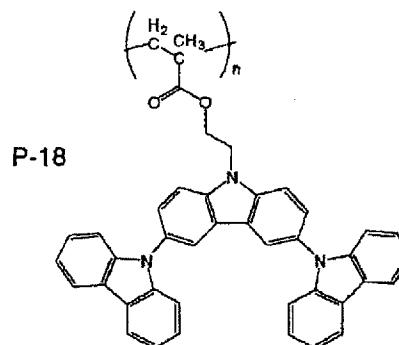
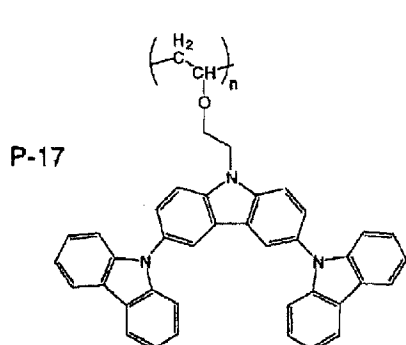
[0062]

[Formula 20]



[0063]

[Formula 21]



m : n = 85 : 15 (モル比)

[0064]

Next, a part of synthetic example of the polymer of this invention is shown below.

[0065]

The synthetic example 4

Manufacture of the instantiation compound P-1

M-1 Dissolve 650 mg and azobisisobutyronitril 1.0mg in toluene 3mL, and make it react at 70 to 80 degree C for 6 hours. Methanol 200mL is filled with a reaction mixture, and a white solid-state is reprecipitated. This white solid-state is dissolved in toluene, and it filters, and pours and reprecipitates in a methanol. This toluene / methanol reprecipitation are performed once [further], and the vacuum drying of the obtained white solid-state is carried out at 70 to 80 degree C. 500mg of white solid-states P-1 is obtained. With gel permeation chromatography, the weight average molecular weight (Mw) of the obtained polymer is set to 15000, and number average molecular weight (Mn) is set to 45000.

[0066]

The synthetic example 5

Manufacture of the instantiation compound P-2

A polymerization reaction is performed for M-2 in a raw material like the synthetic example 4, and P-2 is obtained.

[0067]

The synthetic example 6

Manufacture of the instantiation compound P-9

A polymerization reaction is performed for M-9 in a raw material like the synthetic example 4, and P-9 is obtained.

[0068]

(Light emitting device)

This invention is a light emitting device which has two or more organic layers which contain [third] a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [of pair], and is a light emitting device (on these specifications, it is defined as the light emitting device of this invention) characterized by at least one layer containing the polymer of this invention.

[0069]

The light emitting device of this invention can be carried out like the system of the usual light emitting device, the drive approach, and a use gestalt except the point of using the component using said polymer of this invention. An organic EL device can be mentioned as a typical light emitting device. Next, this is explained in full detail.

[0070]

although the aforementioned polymer of this invention can be used also as any of a hole impregnation ingredient, a hole transportation ingredient, a luminous layer ingredient, an electronic transportation ingredient, and an electron injection ingredient when using as an organic EL device -- desirable -- a luminous layer ingredient, a hole transportation ingredient, and a hole impregnation ingredient -- further -- desirable -- a luminous layer ingredient -- it can be especially used suitably as a host ingredient in a luminous layer ingredient preferably.

[0071]

The polymer of this invention may be used independently, or it may be used, using together with other organic materials and inorganic materials. The organic material used together may be a low-molecular organic material, or may be polymeric materials. Moreover, it is also possible to use it, carrying out laminating spreading with other macromolecule organic materials. Furthermore, it is also possible to use it, mixing with a low molecular weight compound and carrying out a laminating. In this case, a low molecular weight compound may be mixed with a polymer binder, and may apply, or may carry out a laminating by approaches, such as vacuum deposition and sputtering.

[0072]

Although especially the formation approach of the organic layer of the light emitting device containing

the polymer of this invention is not limited, approaches, such as resistance heating vacuum evaporation, an electron beam, sputtering, a molecule laminated layers method, a coating method, the ink jet method, print processes, and a xerography, are used, and resistance heating vacuum evaporation, a coating method, and its replica method are desirable in respect of a property and manufacture, and it is more desirable from the point of the pyrolysis evasion at the time of vacuum evaporation. [of a coating method]

[0073]

The light emitting device of this invention is a component in which two or more organic compound thin films which contain a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [of the pair of an anode plate and cathode] were formed, may have a hole injection layer besides a luminous layer, an electron hole transportation layer, an electronic injection layer, an electron transport layer, a protective layer, etc., and may be equipped with the function of others [each class / these], respectively. Various ingredients can be used for formation of each class, respectively.

[0074]

An anode plate can supply an electron hole to a hole injection layer, an electron hole transportation layer, a luminous layer, etc., a metal, an alloy, a metallic oxide, electrical conductivity compounds, or such mixture can be used, and a work function is an ingredient 4eV or more preferably. As an example, conductive metallic oxide, such as tin oxide, a zinc oxide, indium oxide, and indium tin oxide (ITO), To metals, such as gold, silver, chromium, and nickel, and a pan, or mixture or laminated material of these metals and conductive metallic oxide, Organic conductivity ingredients, such as inorganic conductivity matter, such as copper iodide and copper sulfide, the poly aniline, the poly thiophene, and polypyrrole, the laminated material of these and ITO, etc. are mentioned. Preferably It is conductive metallic oxide and ITO is desirable from points, such as productivity, high conductivity, and transparency, especially.

[0075]

Although the thickness of an anode plate is selectable suitably by the ingredient, usually the thing of the range of 10nm - 5 micrometers is desirable, and is 50nm - 1 micrometer more preferably, and it is 100nm - 500nm still more preferably.

[0076]

What usually carried out the stratification of the anode plate on soda lime glass, alkali free glass, a transparency resin substrate, etc. is used. When using glass, in order to lessen the elution ion from glass, about the quality of the material, it is desirable to use alkali free glass. Moreover, when using soda lime glass, it is desirable to use what gave barrier coating sealant, such as a silica. If the thickness of a substrate is enough to maintain a mechanical strength, there will be especially no limit, but in using glass, it usually uses a thing 0.7mm or more preferably 0.2mm or more.

[0077]

Although various approaches are used for production of an anode plate with an ingredient, in ITO, film formation is carried out by approaches, such as an electron beam method, the sputtering method, resistance heating vacuum deposition, chemical reaction methods (sol-gel method etc.), and spreading of the distributed object of indium tin oxide, for example. By processing of washing and others, the driver voltage of a component is lowered or an anode plate can also raise luminous efficiency. For example, in ITO, UV-ozonization, plasma treatment, etc. are effective.

[0078]

Cathode supplies an electron to an electronic injection layer, an electron transport layer, a luminous layer, etc., and is chosen in consideration of adhesion with the layer which adjoins negative electrodes, such as an electronic injection layer, an electron transport layer, and a luminous layer, ionization potential, stability, etc. As an ingredient of cathode, a metal, an alloy, a metal halogenide, a metallic oxide, an electrical conductivity compound, Or such mixture can be used and it is alkali metal (for example, it Li(s)) as an example. the fluorides, such as Na, K, and Cs, and an oxide, and alkaline earth metal (for example, Mg --) The fluorides, such as calcium, and an oxide, gold, silver, lead, ARUNIUMU, sodium-potassium alloys, or those mixed metals, Lithium-aluminium alloys or those mixed metals, magnesium-silver alloys, or those mixed metals, Rare earth metals, such as an indium and

ITTERIBIUMU, etc. are mentioned, a work function is an ingredient 4eV or less preferably, and they are aluminum, lithium-aluminium alloys or those mixed metals, magnesium-silver alloys, or those mixed metals more preferably. Cathode can also take the laminated structure not only containing the monolayer structure of the above-mentioned compound and mixture but the above-mentioned compound and mixture.

[0079]

Although the thickness of cathode is selectable suitably by the ingredient, usually the thing of the range of 10nm - 5 micrometers is desirable, and is 50nm - 1 micrometer more preferably, and it is 100nm - 1 micrometer still more preferably.

[0080]

Approaches, such as an electron beam method, the sputtering method, resistance heating vacuum deposition, and a coating method, are used for production of cathode, and vapor-depositing a metal alone can also vapor-deposit two or more components to coincidence. Furthermore, the alloy which is possible also for vapor-depositing two or more metals to coincidence, and forming an alloy electrode, and was adjusted beforehand may be made to vapor-deposit. The lower one of the sheet resistance of an anode plate and cathode is desirable, and below its hundreds of ohms / ** are desirable.

[0081]

While the ingredient of a luminous layer can pour in an electron hole from an anode plate or a hole injection layer, and an electron hole transportation layer at the time of electric-field impression, cathode or an electronic injection layer, The function in which an electron can be poured in from an electron transport layer, and the function, to which the poured-in charge is moved, As long as it can form the layer which has the function to offer an electron hole and the place of electronic recombination and to make them emit light, a singlet exciton or a triplet exciton may often emit light either anything. Although it is a transition metal complex and the thing which contains an alt.metal-ized metal complex still more preferably preferably, other luminescent material can also be used together and used. For example, benzooxazole, benzimidazole, benzothiazole, Styryl benzene, polyphenyl, a diphenyl butadiene, a tetra-phenyl butadiene, North America Free Trade Agreement RUIMIDO, coumarin, perylene, and peri non, oxadiazole, Aldazine, PIRARIJIN, a cyclopentadiene, a bis-styryl anthracene, Quinacridone, a pyrrolo pyridine, a thiadiazolo pyridine, a cyclopentadiene, Polymer compounds [, such as the poly thiophene, polyphenylene, and polyphenylene vinylene,], such as various metal complexes represented by a styryl amine, aromatic dimethylidyne compounds and these derivatives, and the metal complex and rare earth complex of an eight quinolinol, etc. are mentioned.

[0082]

Although especially the thickness of a luminous layer is not limited, usually the thing of the range of 1nm - 5 micrometers is desirable, and is 5nm - 1 micrometer more preferably, and it is 10nm - 500nm still more preferably.

[0083]

although especially the formation approach of a luminous layer is not what is limited -- resistance heating vacuum evaporatio, an electron beam, sputtering, a molecule laminated layers method, coating methods (a spin coat method, the cast method, dip coating method, etc.), and LB -- approaches, such as law, the ink jet method, print processes, a replica method, and a xerography, are used, and they are resistance heating vacuum evaporatio and a coating method preferably.

[0084]

What is necessary is just to have the ingredient of a hole injection layer and an electron hole transportation layer in any of the function to pour in an electron hole from an anode plate, the function to convey an electron hole, and the function that carries out the obstruction of the electron poured in from cathode. As the example, a carbazole, triazole, oxazole, Oxadiazole, an imidazole, the poly aryl alkane, pyrazoline, A pyrazolone, a phenylenediamine, arylamine, an amino permutation chalcone, a styryl anthracene and full -- me -- non, a hydrazone, a stilbene, and a silazane -- An aromatic series tertiary-amine compound, a styryl amine compound, an aromatic series JIMECHIRI DIN system compound, Conductive polymer oligomer, such as a porphyrin system compound, polysilane system compounds

and these derivatives, Pori (N-vinylcarbazole), an aniline system copolymer, thiophene oligomer, and the poly thiophene, the carbon film, etc. are mentioned.

[0085]

Although especially the thickness of a hole injection layer and an electron hole transportation layer is not limited, usually the thing of the range of 1nm - 5 micrometers is desirable, and is 5nm - 1 micrometer more preferably, and it is 10nm - 500nm still more preferably. A hole injection layer and an electron hole transportation layer may be monolayer structures which consist of one sort of the ingredient mentioned above, or two sorts or more, and may be multilayer structure which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation.

[0086]

as the formation approach of a hole injection layer and an electron hole transportation layer -- vacuum evaporation technique and LB -- law, the ink jet method, print processes, a replica method, a xerography, the approaches (a spin coat method, the cast method, dip coating method, etc.) of dissolving or distributing a solvent and coating it with said hole-injection transportation agent, etc. are used. In the case of a coating method, it can dissolve or distribute with a resinous principle, and a polyvinyl chloride, a polycarbonate, polystyrene, polymethylmethacrylate, poly butyl methacrylate, polyester, polysulfone, polyphenylene oxide, polybutadiene, Pori (N-vinylcarbazole), hydrocarbon resin, ketone resin, phenoxy resin, a polyamide, ethyl cellulose, vinyl acetate, ABS plastics, polyurethane, melamine resin, an unsaturated polyester resin, alkyd resin, an epoxy resin, silicon resin, etc. are mentioned as a resinous principle.

[0087]

What is necessary is just to have the ingredient of an electronic injection layer and an electron transport layer in any of the function to pour in an electron from cathode, the function to convey an electron, and the function that carries out the obstruction of the electron hole poured in from the anode plate. as the example -- triazole, oxazole, oxadiazole, and full -- me -- non, the various metal complexes represented by the metal complex which makes a ligand heterocycle tetracarboxylic acid anhydrides, such as anthra quinodimethan, an anthrone, a diphenyl quinone, thiopyran dioxide, Calvi diimide, full ORENIRIDEN methane, JISUCHIRIRU pyrazine, and naphthalene perylene, phthalocyanines and these derivatives, an eight quinolinol and the metal complex of these derivatives and a metal phthalocyanine, benzooxazole, and benzothiazole are mentioned.

[0088]

Although especially the thickness of an electronic injection layer and an electron transport layer is not limited, usually the thing of the range of 1nm - 5 micrometers is desirable, and is 5nm - 1 micrometer more preferably, and it is 10nm - 500nm still more preferably. An electronic injection layer and an electron transport layer may be monolayer structures which consist of one sort of the ingredient mentioned above, or two sorts or more, and may be multilayer structure which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation.

[0089]

as the formation approach of an electronic injection layer and an electron transport layer -- vacuum evaporation technique and LB -- law, the ink jet method, print processes, a replica method, a xerography, the approaches (a spin coat method, the cast method, dip coating method, etc.) of dissolving or distributing a solvent and coating it with said electron injection transportation agent, etc. are used. In the case of a coating method, it can dissolve or distribute with a resinous principle, and what was illustrated as a resinous principle in the case of for example, the hole-injection transportation layer can be applied.

[0090]

What is necessary is just to have the function which inhibits that what promotes component degradation of moisture, oxygen, etc. as an ingredient of a protective layer enters in a component. As the example, In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, aluminum, Metals, such as Ti and nickel, MgO, SiO and SiO₂, aluminum₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃, the metallic oxide of TiO₂ grade, MgF₂, LiF, AlF₃, the metal fluoride of CaF₂ grade, polyethylene, Polypropylene, polymethylmethacrylate, polyimide, poly urea,

Polytetrafluoroethylene, polychlorotrifluoroethylene resin, poly dichlorodifluoroethene, The copolymer of chlorotrifluoroethylene and dichlorodifluoroethene, The copolymer which is made to carry out copolymerization of the monomer mixture containing tetrafluoroethylene and at least one sort of comonomers, and is obtained, the fluorine-containing copolymer which has cyclic structure in a copolymerization principal chain, the absorptivity matter of 1% or more of water absorption, the dampproof matter of 0.1% or less of water absorption, etc. are mentioned.

[0091]

the formation approach of a protective layer -- especially -- limitation -- there is nothing -- for example, a vacuum deposition method, the sputtering method, a reactive sputtering method, and MBE (molecular beam epitaxy) -- law, the ionized cluster beam method, the ion plating method, a plasma polymerization method (the high-frequency excitation ion plating method), a plasma-CVD method, a laser CVD method, a heat CVD method, a gas source CVD method, a coating method, the ink jet method, print processes, and a replica method are applicable.

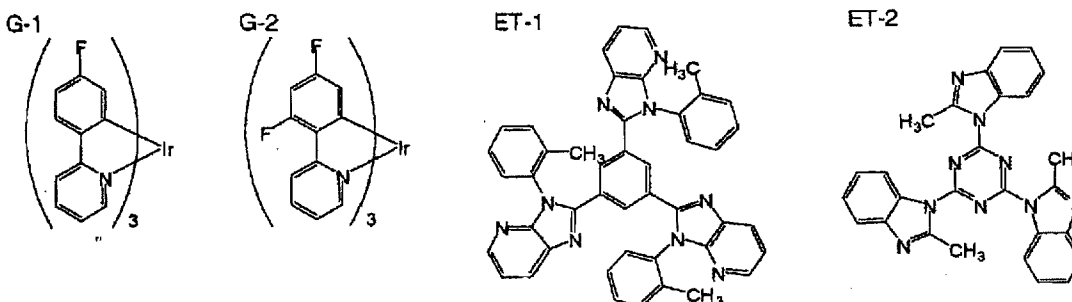
[0092]

[Example]

This invention is not limited by these examples although the example and the example of a comparison of this invention are illustrated and explained below. In addition, the following luminous layer hosts G-1 and G-2, electronic transportation ingredient ET-1, and ET-2 are compoundable with reference to JP,2002-100476,A.

[0093]

[Formula 22]



[0094]

Example 1

Let what produced ITO by the thickness of 150nm on the 25mmx25mmx0.7mm glass substrate (Tokyo Sanyo Vacuum Co., Ltd. make) be a transparence support substrate. This transparence support substrate is etched and washed. After carrying out the spin coat of Baytron P (a trade name, a PEDOT-PSS solution (polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate dope object) / Bayer make) of a hole transportation layer on this ITO glass substrate, a vacuum drying is carried out at 100 degrees C for 1 hour (about 50nm of thickness). It dissolves in 1,2-dichloroethane 2.5g, and the spin coat of luminous layer host compound P-1 20mg of this invention, luminous layer guest compound G-1(above-mentioned structure)1mg, and the electronic transportation ingredient ET-1(above-mentioned structure)6mg is carried out on the washed substrate (about 170nm of thickness). Furthermore, about 1nm of thickness is vapor-deposited for LiF under the condition of a substrate temperature room temperature in the vacuum of 10^{-3} to ten to 4 Pa in order. The mask (mask with which luminescence area is set to 5mmx4mm) which besides carried out patterning is installed, aluminum is vapor-deposited about 200nm of thickness, and a component is produced. In addition, the produced component is closed in a desiccation glove compartment.

[0095]

Example 2

In the component of an example 1, a component is produced completely like an example 1 except having used the luminous layer host compound P-2 of this invention instead of the luminous layer host compound P-1 of this invention.

[0096]

Example 3

In the component of an example 1, a component is produced completely like an example 1 except having used the luminous layer host compound P-9 of this invention instead of the luminous layer host compound P-1 of this invention.

[0097]

Example 4

In the component of an example 1, a component is produced completely like an example 1 except having used the luminous layer guest compound G-2 (the above-mentioned structure) instead of the luminous layer guest compound G-1.

[0098]

Example 5

In the component of an example 4, a component is produced completely like an example 1 except having used the luminous layer host compound P-9 of this invention instead of the luminous layer host compound P-1 of this invention.

[0099]

The example 1 of a comparison

Composition of a comparison compound polyvinyl carbazole (PVK): In the synthetic example 4, except having replaced the start raw material M-1 with vinylcarbazole, carry out a polymerization completely like the synthetic example 4, and obtain PVK. In the component of an example 1, Above PVK is used instead of the luminous layer host compound P-1 of this invention, and a component is produced like an example 1.

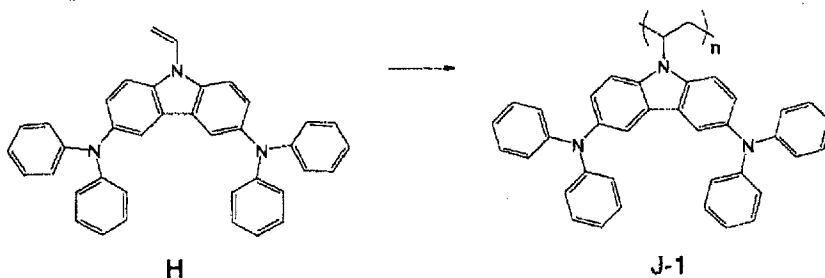
[0100]

The example 2 of a comparison

Composition of the comparison compound J-1: Compound Monomer H completely like the synthetic example 1 in the synthetic example 1 except having replaced the carbazole of a start raw material with the diphenylamine. Except having used this instead of M-1, a polymerization is carried out completely like the synthetic example 4, and J-1 is obtained.

[0101]

[Formula 23]



[0102]

In the component of an example 1, a component is produced completely like an example 1 except having used the comparison compound J-1 instead of the luminous layer host compound P-1 of this invention.

[0103]

The example 3 of a comparison

In the component of the example 1 of a comparison, a component is produced completely like the example 1 of a comparison except having used the above G-2 instead of the luminous layer guest compound G-1 of this invention.

[0104]

The example 4 of a comparison

In the component of the example 2 of a comparison, a component is produced completely like the example 2 of a comparison except having used the above G-2 instead of the luminous layer guest compound G-1 of this invention.

[0105]

Example 6

Let what produced ITO by the thickness of 150nm on the 25mmx25mmx0.7mm glass substrate (Tokyo Sanyo Vacuum Co., Ltd. make) be a transperance support substrate. This transperance support substrate was etched and washed. After carrying out the spin coat of Baytron P (a PEDOT-PSS solution (polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate dope object) / Bayer make) of a hole transportation layer on this ITO glass substrate, a vacuum drying is carried out at 100 degrees C for 1 hour (about 50nm of thickness). The spin coat of the solution which besides dissolved luminous layer host compound P-1 20mg of this invention and luminous layer guest compound G-2(above-mentioned structure)1mg in 1 and 2 dichloromethane 3mL is carried out (about 70nm of thickness). Subsequently, an electronic transportation ingredient (ET-2, the above-mentioned structure) is vapor-deposited (about 70nm of thickness). Furthermore, about 1nm of thickness is vapor-deposited for LiF under the condition of a substrate temperature room temperature in the vacuum of 10^{-3} to ten to 4 Pa in order. The mask (mask with which luminescence area is set to 5nm x 4nm) which besides carried out patterning is installed, aluminum is vapor-deposited about 200nm of thickness, and a component is produced. In addition, the produced component is closed in a desiccation glove compartment.

[0106]

Example 7

In the component of an example 6, a component is produced completely like an example 6 except having used the luminous layer host compound P-2 of this invention instead of the luminous layer host compound P-1 of this invention.

[0107]

Example 8

In the component of an example 6, a component is produced completely like an example 6 except having used the luminous layer host compound P-9 of this invention instead of the luminous layer host compound P-1 of this invention.

[0108]

The example 5 of a comparison

In the component of an example 6, a component is produced completely like an example 6 except having used Above PVK instead of the luminous layer host compound P-1 of this invention.

[0109]

The example 6 of a comparison

In the component of an example 6, a component is produced completely like an example 6 except having used the comparison compound J-1 instead of the luminous layer host compound P-1 of this invention.

[0110]

Component evaluation

Direct current voltage is impressed to each component, and is made to emit light using the TOYO source major unit 2400. the brightness -- the TOPCON CORP. make -- luminance-meter BM-8 -- using -- luminescence wavelength and a chromaticity coordinate -- the Hamamatsu Photonics make -- it measures using spectrum analyzer PMA-11. Based on these numeric values, external quantum efficiency is computed by the brightness converting method.

[0111]

The above result is summarized in a lower table.

[0112]

[Table 1]

表 1

発光素子	発光層		電子 輸送材	発光波長 (nm)	外部量子 効率
	ホスト	ゲスト			
実施例1	P-1	G-1	ET-1	486	9.1
実施例2	P-2	G-1	ET-1	486	9.5
実施例3	P-9	G-1	ET-1	486	8.5
実施例4	P-1	G-2	ET-1	474	8.3
実施例5	P-9	G-2	ET-1	474	8.9
比較例1	PVK	G-1	ET-1	486	3.2
比較例2	J-1	G-1	ET-1	486	4.5
比較例3	PVK	G-2	ET-1	474	2.1
比較例4	J-1	G-2	ET-1	474	3.3
実施例6	P-1	G-2	ET-2	474	8.8
実施例7	P-2	G-2	ET-2	474	9.1
実施例8	P-9	G-2	ET-2	474	8.1
比較例5	PVK	G-2	ET-2	474	3.7
比較例6	J-1	G-2	ET-2	474	4.9

[0113]

The component which used the carbazole derivative polymer of this invention for the luminous layer host ingredient has the external quantum efficiency of blue - bluish green color luminescence higher than the component which used a conventional polyvinyl carbazole or a conventional polyvinyl (diaryl) carbazole for the luminous layer host ingredient so that clearly from the above-mentioned table. That is, it is more suitable than the conventional blue - a bluish green color luminescence host ingredient.

[0114]

[Effect of the Invention]

By this invention, the blue in which high luminous efficiency is possible - a bluish green color light emitting device can be offered using a spreading process. That is, the carbazole derivative of this invention is suitable to compound said polymer, and the component which used this polymer for the luminous layer host ingredient does so the operation effectiveness which was excellent in the above.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18787

(P2004-18787A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 26/12	C08F 26/12	3K007
C07D 209/80	C07D 209/80	4C204
C07D 209/88	C07D 209/88	4J100
C09K 11/06	C09K 11/06 680	
H05B 33/14	H05B 33/14 B	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-179094 (P2002-179094)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成14年6月19日 (2002.6.19)		富士写真フイルム株式会社
			神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	100076439
			弁理士 飯田 敏三
		(72) 発明者	渡辺 幸輔
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	岡田 久
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	3K007 AB03 AB18 DB03 FA01
			4C204 BB03 CB24 CB25 DB01 EB01
			FB04 FB07 GB32
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルバゾール誘導体、並びにそのポリマー、及びそれを含有する発光素子

(57) 【要約】

【課題】 三重項発光可能な、有機EL素子の青色～青緑色燐光を与える発光層中のゲスト材料を提供し、最低励起三重項エネルギーを有し、かつ塗布使用可能な、ポリマー系ホスト材料を提供する。また、塗布製膜可能で、光変換素子、電子写真、サーモクロミック素子、光メモリー素子等に有用な新規カルバゾール誘導体を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される化合物。

一般式 (I)

【化1】

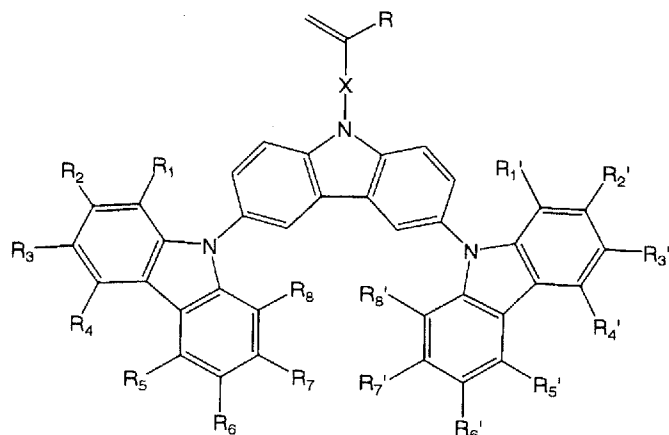
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される化合物。

一般式 (I)

【化 1】



10

(一般式 (I) において、R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁' , R₂' , R₃' , R₄' , R₅' , R₆' , R₇' および R₈' は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。X は単結合もしくは二価の有機基を表す。)

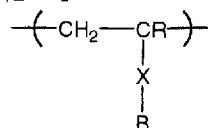
20

【請求項 2】

一般式 (II) で表される繰返し単位を有するポリマー。

一般式 (II)

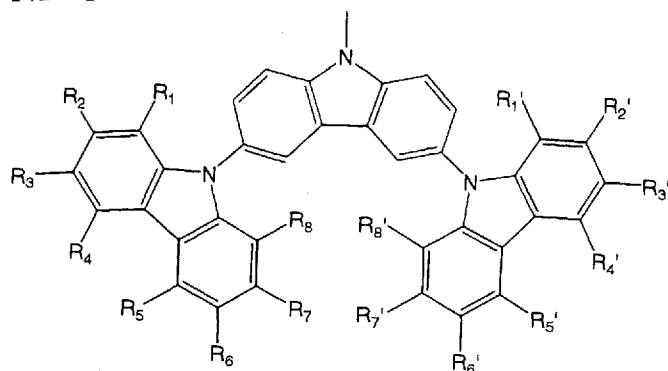
【化 2】



30

(一般式 (II) において、R は水素原子または置換基を表す。X は単結合もしくは二価の有機基を表す。B は、

【化 3】



40

である。ここで R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁' , R₂' , R₃' , R₄' , R₅' , R₆' , R₇' および R₈' は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。)

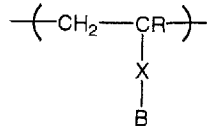
【請求項 3】

一对の電極間に発光層又は発光層を含む複数の有機層を有する発光素子であって、少なく

50

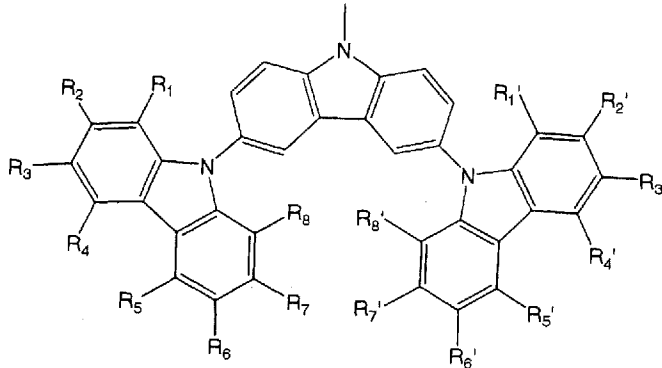
とも一層が下記一般式 (I I) で表される繰返し単位を有するポリマーを含む発光素子。
一般式 (I I)

【化 4】



(一般式 (I I) において、R は水素原子または置換基を表す。X は単結合もしくは二価の有機基を表す。B は、

【化 5】



である。ここで $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_1', R_2', R_3', R_4', R_5', R_6', R_7', R_8'$ は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カルバゾール誘導体、及びそのポリマー、並びにそれを含有する発光素子に関し、特に有機電界発光 (EL) 素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機電界発光素子用ホスト材料として、高い T_1 を有する理想的な低分子ホスト材料は種々存在する。これらを発光素子の製造に用いる場合、真空蒸着の必要がある。したがって、製造工程の簡略化、加工性、大面積化等の観点から塗布可能なポリマータイプのホスト材料が望ましい。

【0003】

現在知られているホストポリマーは、膜状に塗布すると T_1 が大幅に低下して、発光効率も低下する。特開 2002-47271 及び特開 2002-124389 号公報には、カルバゾール系重合体中のカルバゾール基にジアリールアミンを有するビス (ジアリールアミン) カルバゾール誘導体が開示されている。塗布可能で高効率な短波発光可能なホストポリマーは見出されておらず、開発がのぞまれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は、三重項発光可能な、有機 EL 素子の青色～青緑色燐光を与える発光層中のゲスト材料の提供にある。本発明の第二の目的は、最低励起三重項エネルギーを有し、かつ塗布使用可能な、ポリマー系ホスト材料を提供にある。本発明の第三の目的は、塗布製膜可能で、光変換素子、電子写真、サーモクロミック素子、光メモリー素子等に有用な新規カルバゾール誘導体を提供にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

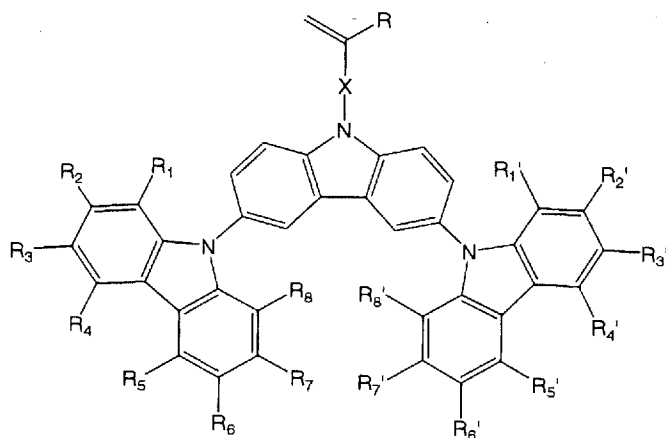
上記の課題は下記の手段によって達成される。

(1) 下記一般式 (I) で表される化合物。

一般式 (I)

【0006】

【化6】



10

【0007】

20

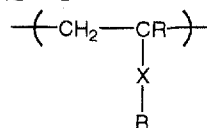
(一般式 (I) において、 R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' , R_7' および R_8' は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。 X は単結合もしくは二価の有機基を表す。)

(2) 一般式 (II) で表される繰返し単位を有するポリマー。

一般式 (II)

【0008】

【化7】



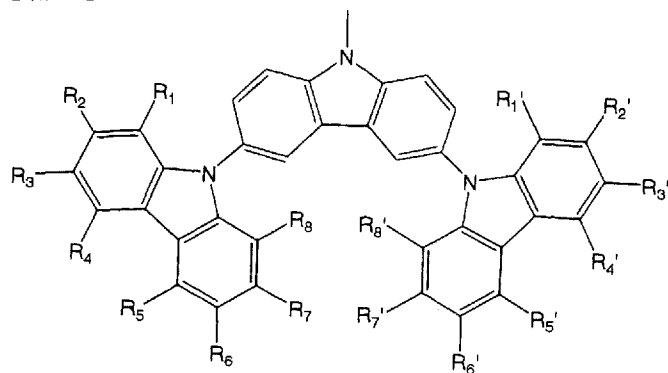
30

【0009】

(一般式 (II) において、 R は水素原子または置換基を表す。 X は単結合もしくは二価の有機基を表す。 B は、

【0010】

【化8】



40

【0011】

である。ここで R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_1' , R_2' , R

50

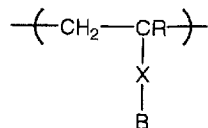
R_3' , R_4' , R_5' , R_6' , R_7' および R_8' は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。)

(3) 一對の電極間に発光層又は発光層を含む複数の有機層を有する発光素子であって、少なくとも一層が下記一般式 (I I) で表される繰返し単位を有するポリマーを含む発光素子。

一般式 (I I)

【0012】

【化9】



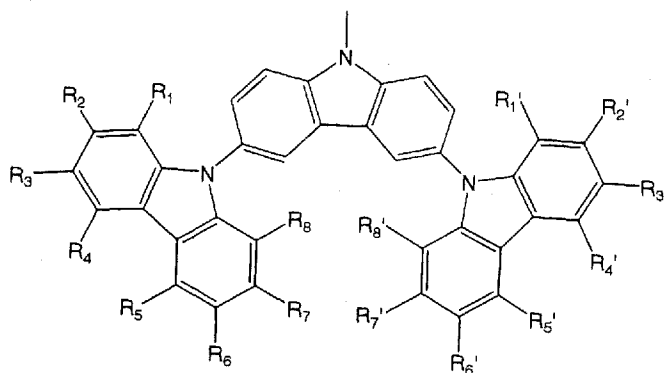
10

【0013】

(一般式 (I I) において、R は水素原子または置換基を表す。X は単結合もしくは二価の有機基を表す。B は、

【0014】

【化10】



20

【0015】

である。ここで R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' , R_7' および R_8' は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。)

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

(カルバゾール誘導体)

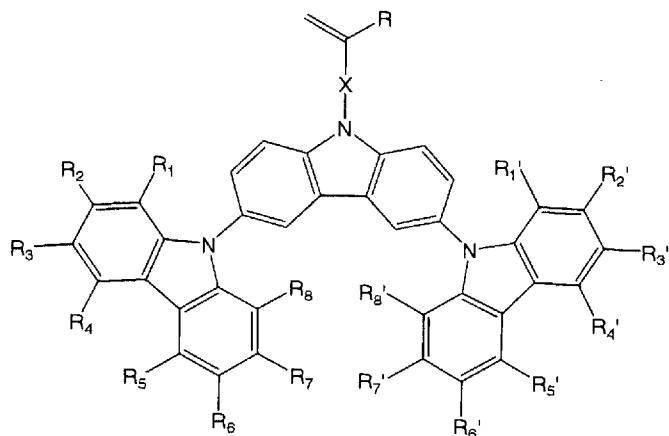
本発明は第一に下記一般式 (I) で表される化合物である。この化合物は上記の一般式 (I I) で表わされる繰返し単位を有する重合体の合成に用いられる単量体である。

一般式 (I)

【0017】

【化11】

40



10

【0018】

一般式 (I) において、 R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' , R_7' および R_8' は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表し、 X は単結合もしくは二価の有機基を表す。

R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' , R_7' および R_8' で表される置換基としては、下記の一価の置換基が挙げられる。

20

【0019】

(一価の置換基)

アルキル基 (好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~12、特に好ましくは炭素数 1~8 であり、例えばメチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基 (好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは炭素数 2~12、特に好ましくは炭素数 2~8 であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基 (好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは炭素数 2~12、特に好ましくは炭素数 2~8 であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基 (好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~20、特に好ましくは炭素数 6~12 であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニルなどが挙げられる。)、アミノ基 (好ましくは炭素数 0~20、より好ましくは炭素数 0~10、特に好ましくは炭素数 0~6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、

30

【0020】

アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~12、特に好ましくは炭素数 1~8 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基 (好ましくは炭素数 6~20、より好ましくは炭素数 6~16、特に好ましくは炭素数 6~12 であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、ヘテロ環オキシ基 (好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは炭素数 3~16、特に好ましくは炭素数 4~12 であり、例えばピリジノオキシ、ピリミジノオキシ、ピリダジノオキシ、ベンズイミダゾリルオキシなどが挙げられる。)、シリルオキシ基 (好ましくは炭素数 3~40、より好ましくは炭素数 3~30、特に好ましくは炭素数 3~20 であり、例えばトリメチルシリルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシなどが挙げられる。)、アシル基 (好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、

40

【0021】

50

アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～10 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、

10

【0022】

スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～16、特に好ましくは炭素数 0～12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 4～12 であり、例えばピリジノチオ、ピリミジノチオ、ピリダジノチオ、ベンズイミダゾリルチオ、チアジアゾリルチオなどが挙げられる。）、

20

30

【0023】

スルホニル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、アゼピニルなどが挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数 3～40、より好ましくは 3～30、特に好ましくは 3～24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

40

50

【0024】

Rとして好ましくは水素原子もしくはメチル基であり、特に好ましくは水素原子である。

【0025】

$R_1, R_2, R_4, R_5, R_7, R_8, R_1', R_2', R_4', R_5', R_7'$ および R_8' として好ましくはアルキル基もしくは水素原子であり、特に好ましくは水素原子である。

【0026】

$R_3, R_6, R_3',$ および R_6' として好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基もしくはヘテロ環基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基もしくはヘテロ環基であり、特に好ましくは水素原子である。

10

【0027】

Xで表されるの二価の有機基としては、例えばアルキレン基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）、エチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、トリメチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、などが挙げられる。）、アリーレン基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニレン基（ $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ）、ナフチレン基（ $-\text{C}_{10}\text{H}_6-$ ）などが挙げられる。）、オキシアルキレン基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばオキシメチレン基（ $-\text{OCH}_2-$ ）、オキシエチレン基（ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ）、などが挙げられる。）、オキシアリーレン基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばオキシフェニレン基（ $-\text{OC}_6\text{H}_4-$ ）、オキシナフチレン基（ $-\text{OC}_{10}\text{H}_6-$ ）などが挙げられる。）、オキシカルボニル基（ $-\text{COO}-$ ）、イミノカルボニル基（ $-\text{CONH}-$ ）、ウレイレン基（ $-\text{NHCONH}-$ ）などが挙げられる。これらの二価の有機基は更に上記の置換基で置換されてもよい。

20

【0028】

Xとして好ましくは、単結合、メチレン基もしくはフェニレン基であり、特に好ましくは単結合である。

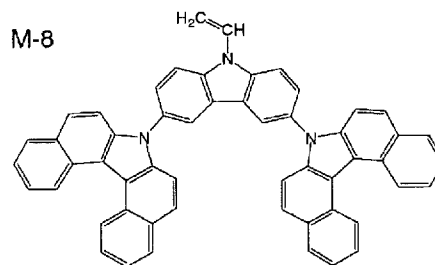
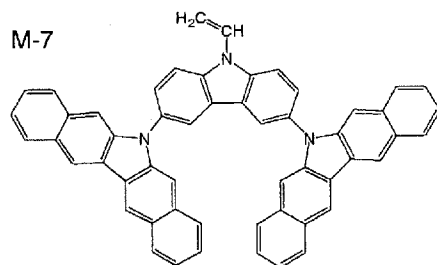
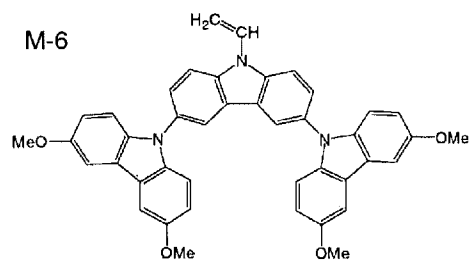
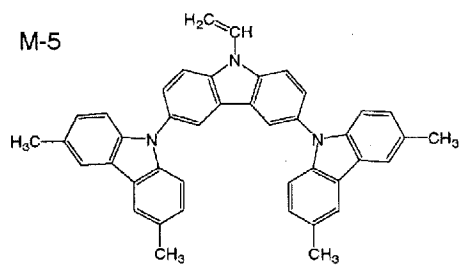
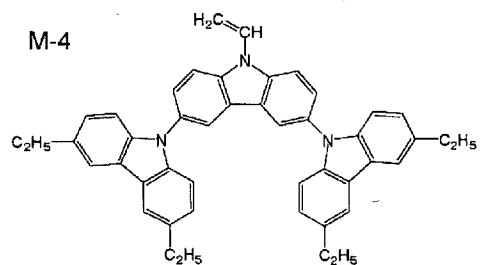
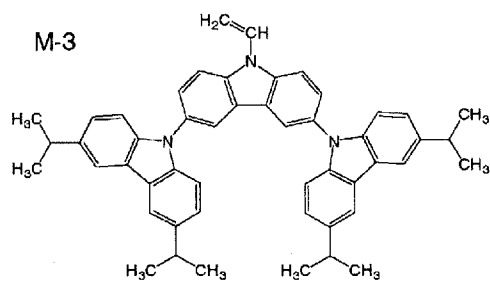
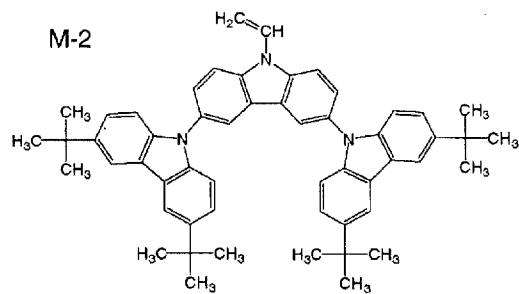
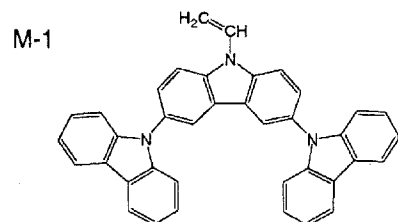
【0029】

以下に一般式（I）で表される化合物の具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0030】

【化12】

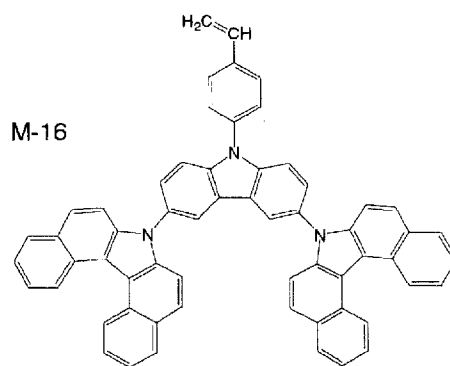
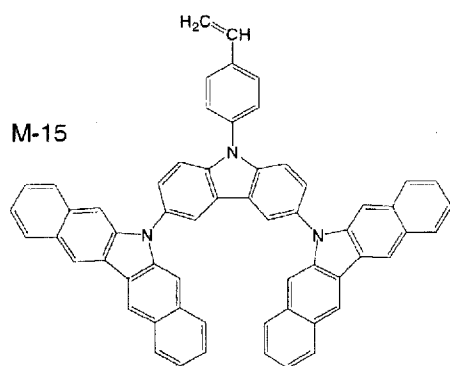
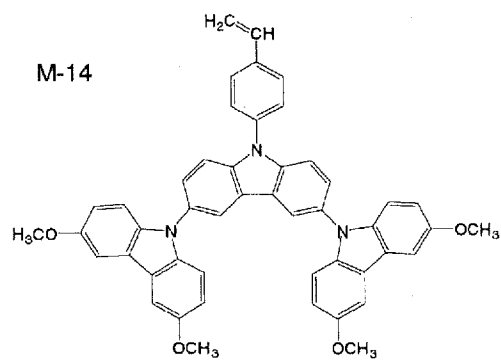
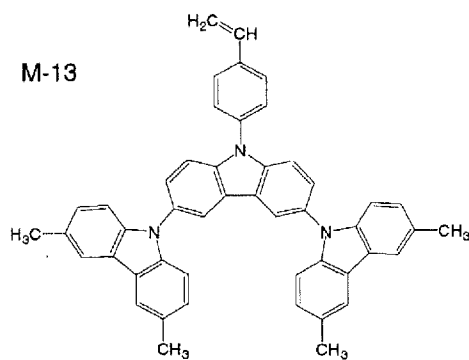
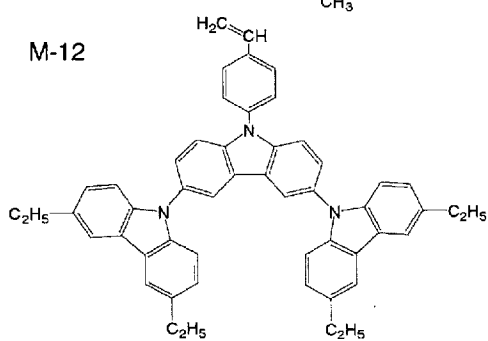
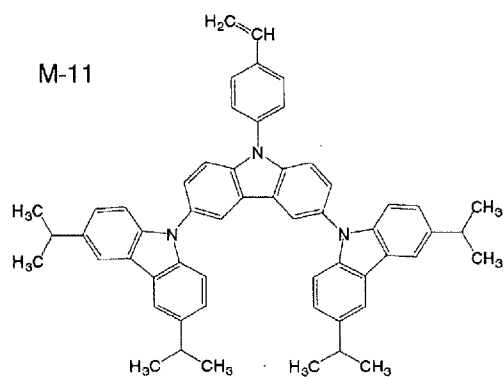
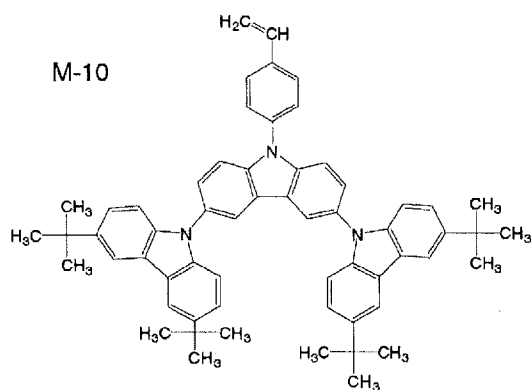
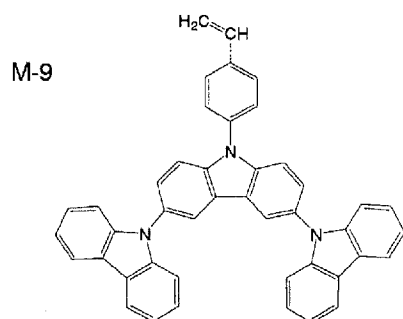


【 0 0 3 1 】
【 化 1 3 】

10

20

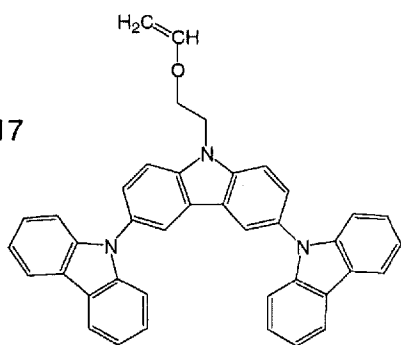
30



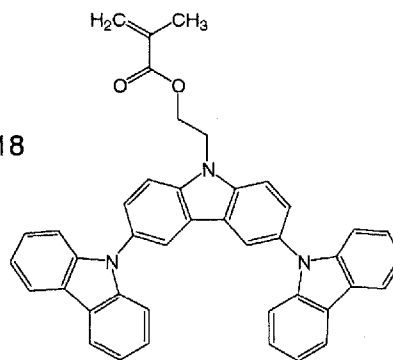
【 0 0 3 2 】

【 化 1 4 】

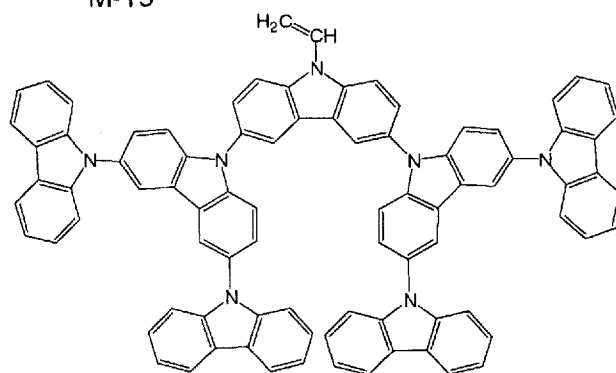
M-17



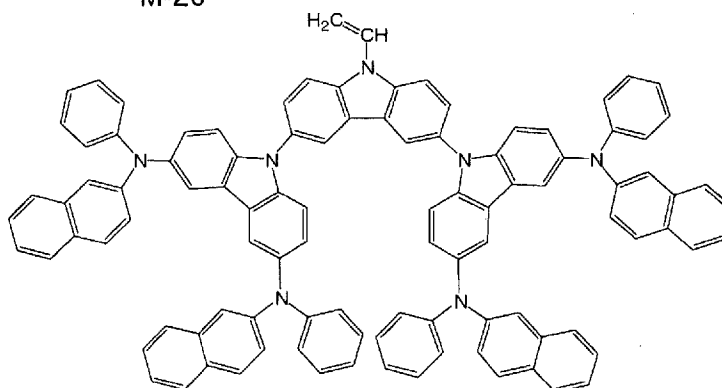
M-18



M-19



M-20



【0033】

次に本発明における一般式(I)で表されるカルバゾール誘導体の合成例の一部を以下に示す。なお、原料となる3,6-ジブロモカルバゾール(アルドリッチ社製)とカルバゾールは市販品を入手可能であり、置換カルバゾールは、置換フェニルヒドラジン塩酸塩と置換シクロヘキサノンによって合成可能である(『精密有機合成』南江堂刊p339-340、L. F. Tieze, Th. Eicher著、高野、小笠原訳)。またN-ビニル化は、Synthesis Communication 2000, 30, 3341を参考にして、合成できる。

【0034】

10

20

30

40

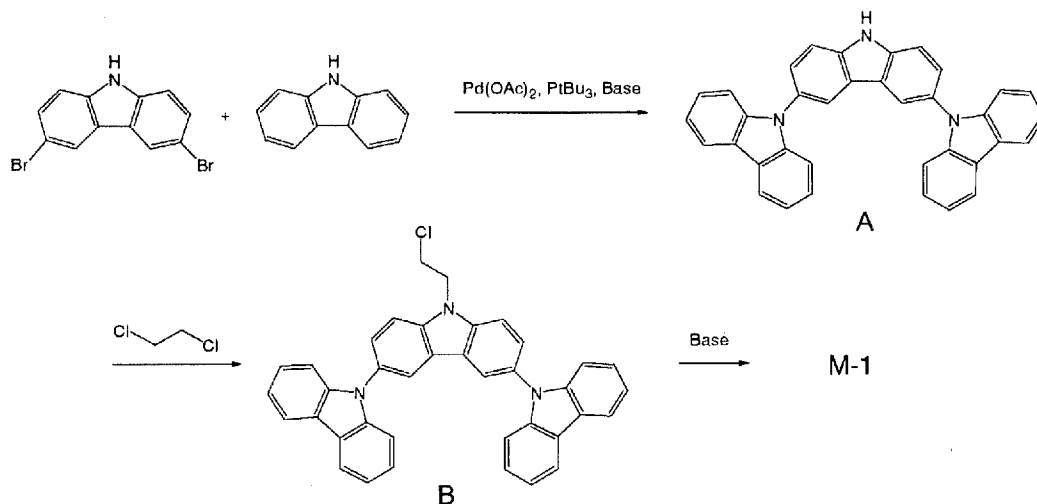
50

合成例 1

例示化合物 M-1 の合成

【0035】

【化15】



10

【0036】

20

中間体 A の合成

窒素置換されたナスフラスコ中のオルトキシレン 100 mL 中に、3,6-ジプロモカルバゾール 35.0 g、カルバゾール 36.1 g、酢酸パラジウム 1.3 g、トリスターシャリーブチルホスフィン 4.3 mL、炭酸ルビジウム 150.0 g を仕込み、120℃で 8 時間反応させる。生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、再結晶することで、白色固体 A を 5.2 g 得る。収率 10%。

中間体 B の合成

上記で合成される A 4.8 g を 1,2-ジクロロエタン 28 mL に溶解させ、水酸化カリウム 4.4 g、炭酸カリウム 3.5 g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.3 g を仕込み、60 から 70℃で、6 時間攪拌する。内容物を吸引ろ過し、ろ液に塩化メチレン 60 mL と脱イオン水 5 mL を加え、分液抽出する。得られた有機層を硫酸マグネシウム乾燥し、溶媒を蒸発させ減圧濃縮する。この濃縮液をカラムクロマトグラフィーに付し、白色固体 B 1.6 g を得る。収率 30%。

30

【0037】

M-1 の合成

上記で合成される B 1.6 g を、イソプロピルアルコール 20 mL、水酸化カリウム 11.0 g、ヒドロキノン 0.01 g を溶解させた中に加え、還流を 6 時間行う。イソプロピルアルコールを蒸発させて濃縮し、塩化メチレン／水で抽出する。有機層を硫酸マグネシウム乾燥し、減圧濃縮する。得られた固体を熱メタノールで再結晶すると、白色結晶 M-1 を 0.9 g 得る。収率 60%。

40

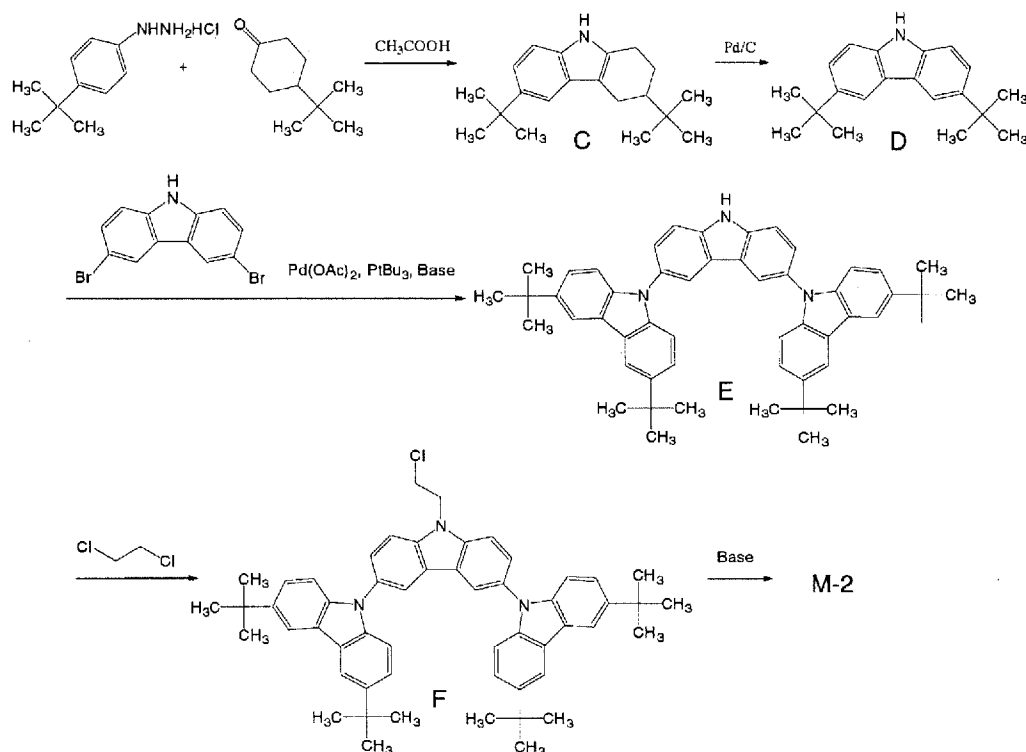
【0038】

合成例 2

例示化合物 M-2 の合成

【0039】

【化16】



10

20

【0040】

中間体Cの合成

4-tert-ブチルフェニルヒドラジン塩酸塩 6.8 g を酢酸 800 mL 中に溶かし、130 から 140 °C で加熱攪拌下、4-tert-ブチルシクロヘキサノン 5.6 g を酢酸 80 mL に溶かした溶液を滴下する。1 時間還流し、水 400 mL を添加する。得られた白色固体を吸引ろ過、エタノール洗浄、真空乾燥し、白色固体 C 3.83 g を得る。

30

【0041】

中間体Dの合成

上記で得られる C をメシチレン 450 mL に溶かし、10%パラジウムカーボン 5.1 g を加え、還流を 6 時間行う。反応混合物をセライトろ過し、酢酸エチルで洗浄する。得られたろ液の溶媒を蒸発させて濃縮処理し、塩化メチレン／ヘキサンで再結晶すると、白色針状結晶 D 2.93 g を得る。二段階の収率 31%。

【0042】

M-2の合成

以後 3 段階の反応を合成例 1 と同様に行い、白色結晶 M-2 を得る。

【0043】

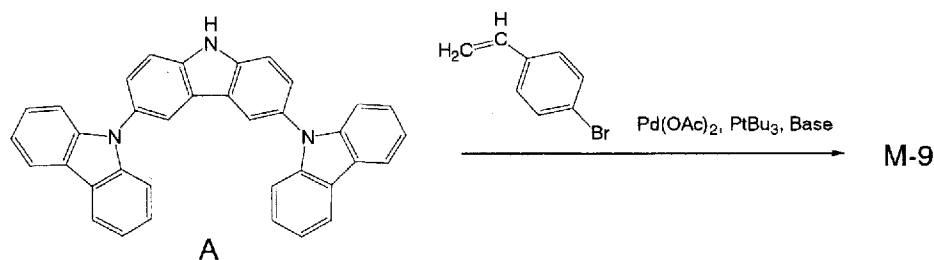
合成例 3

例示化合物 M-9 の合成

【0044】

【化 17】

40



【0045】

窒素置換されたナスフラスコ中のオルトキシレン20 mL中に、4-ブロモスチレン1.8 g、合成例1で得られるA 5.5 g、酢酸パラジウム23 mg、トリスターシャリーブチルホスフィン61 mg、炭酸ルビジウム6.9 g、2,6-ジターシャリーブチルフェノール10 mgを仕込み、120~130℃で7時間反応させる。生成物を酢酸エチル抽出、食塩水洗浄、硫酸マグネシウム乾燥、反応溶媒を蒸発させ濃縮する。得られた液体をカラムクロマトグラフィーで精製し、再結晶することで、白色固体M-9を1.3 g得る。収率20%。

【0046】

(カルバゾール誘導体ポリマー)

本発明は第2に、一般式(I)で表わされるカルバゾール誘導体のうち、少なくとも一種類を含むカルバゾール誘導体を重合して得られるポリマーである。本明細書において、カルバゾール誘導体ポリマーを本発明のポリマーと称する。

【0047】

本発明のポリマーは、一般式(I)で表される化合物(モノマー)のうち一種類を構成成分とする単独重合体、もしくは一般式(I)で表される化合物(モノマー)のうち二種類以上を構成成分とする共重合体、及び一般式(I)で表される化合物(モノマー)の少なくとも一種類の構成成分と、一般式(I)で表されるモノマー以外のモノマーからの構成成分とから構成される共重合体である。共重合体の場合、ランダム共重合体もしくはブロック共重合体のいずれでもよい。

【0048】

本発明のポリマーは上述のように、一般式(I)で表されるモノマーからの構成成分、すなわち前記一般式(II)で表わされる繰返し単位と、それ以外のモノマーからの構成成分である繰返し単位とを有するコポリマーであってもよい。このコポリマーにおいては、上記2種の繰返し単位の合計に対し、一般式(II)で表される繰返し単位の割合は、好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは70モル%以上であり、特に好ましくは80モル%以上である。

【0049】

前記一般式(I)で表されるモノマー以外のモノマーとしては、個々のビニルモノマーが使用可能である。このモノマーは単独で使用しても複数併用してもよい。その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、それらに各種官能基を連結したモノマー等が挙げられる。以下に各種官能基(発光機能、正孔輸送能、電子輸送能を示す各骨格)を有するビニルモノマーについて説明する。

【0050】

発光機能を示す骨格として、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ピレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデンの各官能基が挙げられる。これらのうち、クマリン、ペリレン、ピ

10

20

30

40

50

レンが好ましく、ペリレン、ピレンがより好ましく、ピレンがさらに好ましい。

【0051】

正孔輸送能を示す骨格として、例えばカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラズロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリンの各官能基が挙げられる。これらのうち、カルバゾール、アリールアミン、芳香族第三級アミン化合物が好ましく、カルバゾール、芳香族第三級アミン化合物がより好ましく、芳香族第三級アミン化合物がさらに好ましい。

10

【0052】

電子輸送能を示す骨格として、例えばトリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルビジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレンペリレン、フタロシアニン)の各官能基が挙げられる。これらのうち、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾールが好ましく、オキサゾール、オキサジアゾールがより好ましく、オキサジアゾールがさらに好ましい。

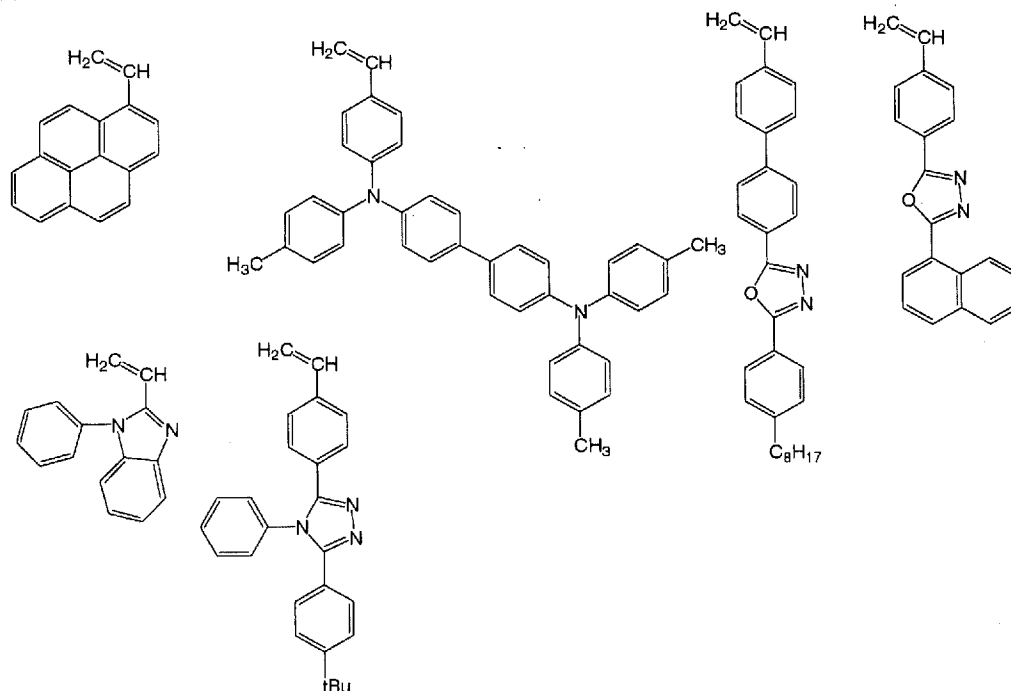
【0053】

さらに各種官能基(発光機能、正孔輸送能、電子輸送能を示す各骨格)を有するビニルモノマーのうち、具体的には以下の構造が特に好ましい。

20

【0054】

【化18】



30

40

【0055】

なお、重合に用いるカルバゾール誘導体モノマーの純度は、10～99.99質量%とされ、好ましくは50～99.99質量%、さらに好ましくは70～99.99質量%であり、一般式(I)で表されるビス(カルバゾリル)カルバゾール誘導体モノマー以外の化合物が含まれていても、重合反応は進行する。

【0056】

本発明のポリマーの重合方法は、特に制限はなく、ラジカル重合、カチオン重合、リビングカチオン重合、アニオン重合、リビングアニオン重合、配位重合等一般的な手法が用い

50

られるが、好ましくはラジカル重合、カチオン重合、リビングカチオン重合を用いる。これらの各重合方法で、反応温度、反応溶媒、反応時間、反応開始剤等のファクターを変えることで、任意に目的のポリマーを得ることができる。

【0057】

本発明のポリマーの分子量は、重合方法および条件によって異なってくるが、重量平均分子量は、1000以上5000000以下が好ましく、2000以上2000000以下であることがより好ましく、さらに好ましくは3000以上1000000以下である。数平均分子量は、500以上2000000以下が好ましく、1000以上1000000以下であることがより好ましく、さらに好ましくは2000以上500000以下である。重量平均分子量／数平均分子量は、1から20の間であり、好ましくは1から15の間で

10

【0058】

本発明のポリマーのタクチシティーは、重合方法および条件によって異なってくるが、シンジオタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチック／アイソタクチック混合、アタクチックのいずれもとりうる。

【0059】

本発明のポリマーの末端基は、特に限定されないが、リビング重合において修飾することができる。

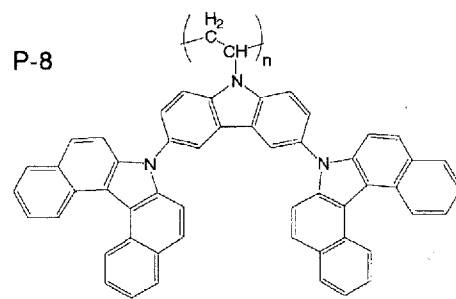
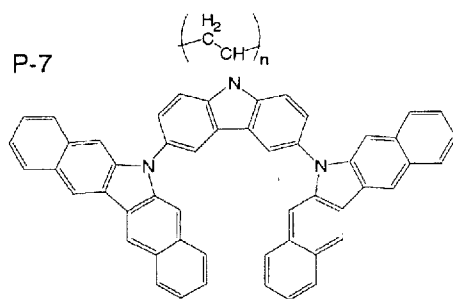
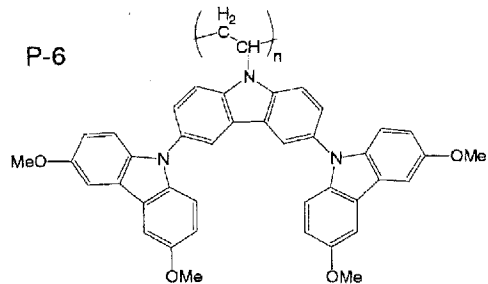
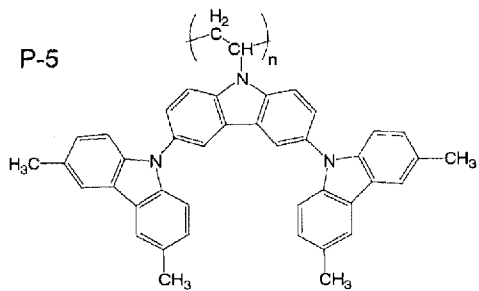
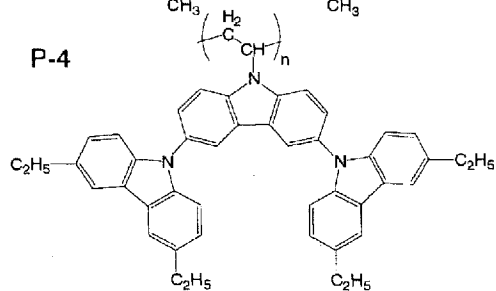
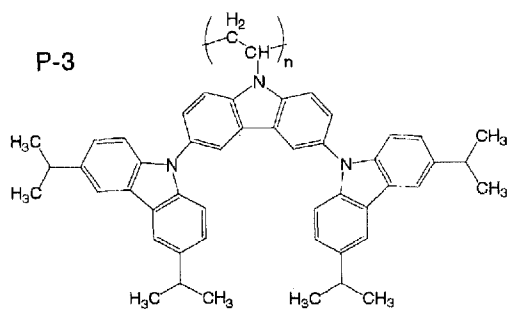
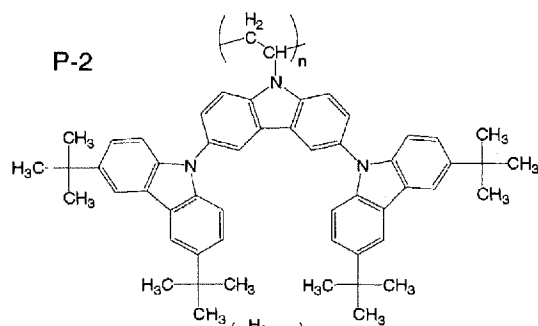
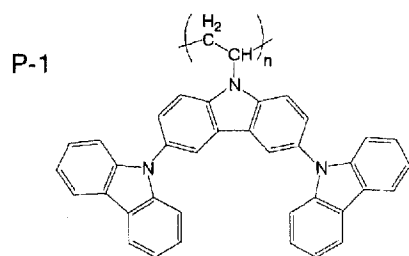
【0060】

以下に、本発明のポリマーの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお式中、nは分子量に相応した整数を表し、末端部位は省略してある。

20

【0061】

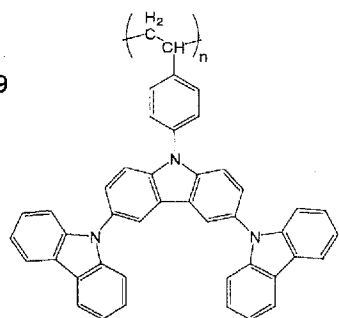
【化19】



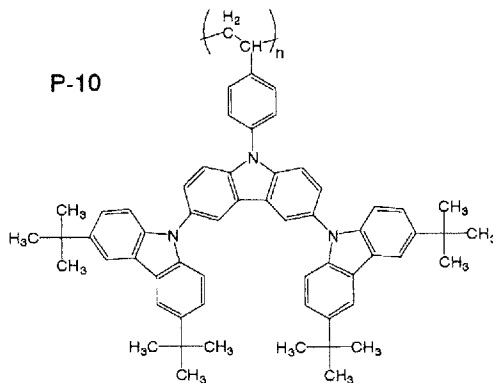
【 0 0 6 2 】

【化 2 0】

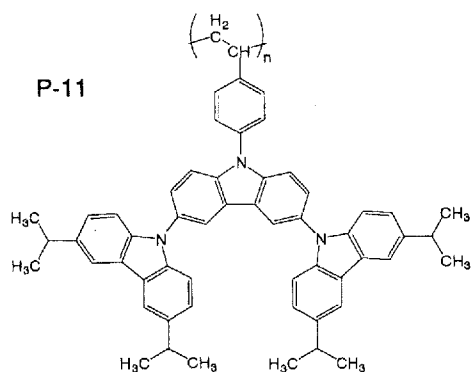
P-9



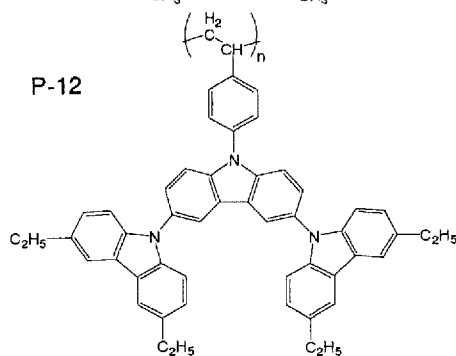
P-10



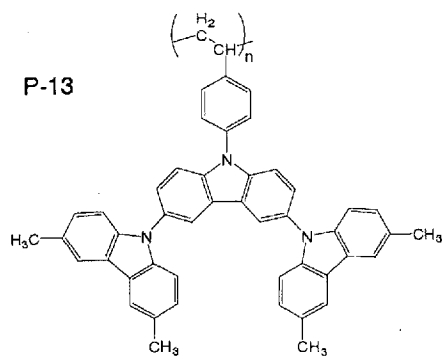
P-11



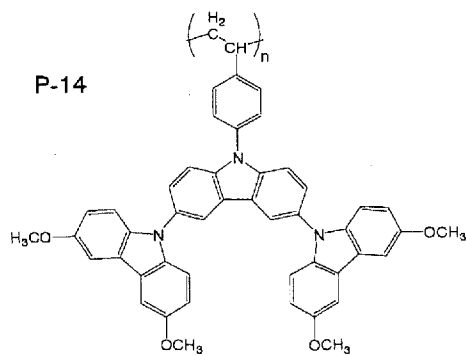
P-12



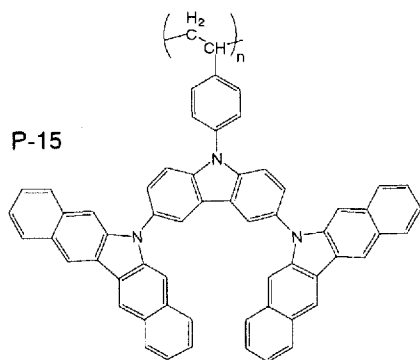
P-13



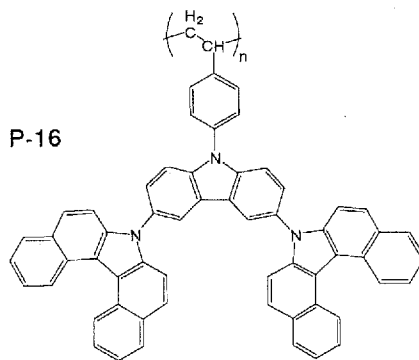
P-14



P-15



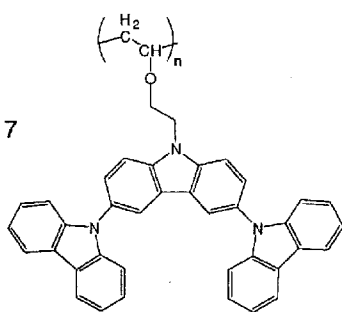
P-16



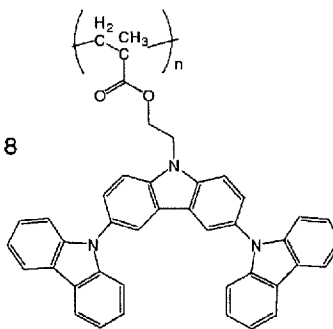
【 0 0 6 3 】

【 化 2 1 】

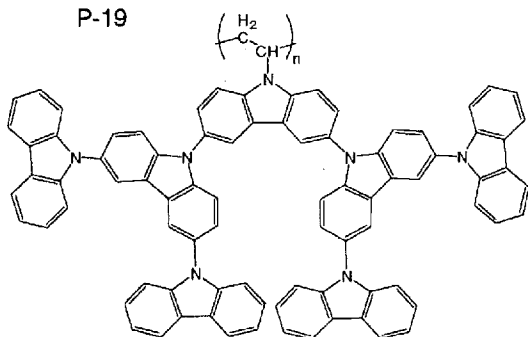
P-17



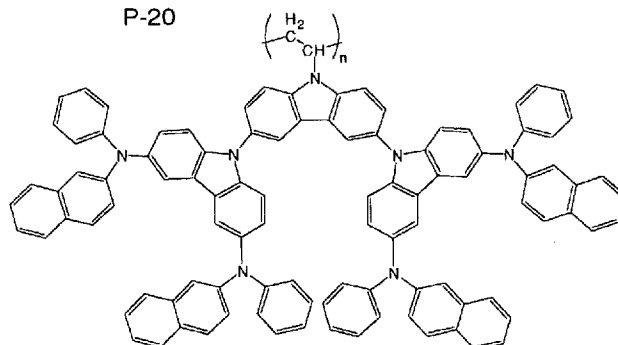
P-18



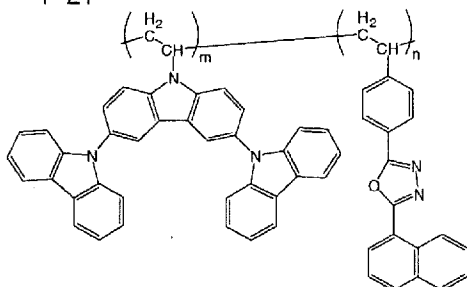
P-19



P-20



P-21



$m : n = 85 : 15$ (モル比)

【0064】

次に本発明のポリマーの合成例の一部を以下に示す。

【0065】

合成例 4

例示化合物 P-1 の製造

M-1 650 mg とアゾビスイソブチロニトリル 1.0 mg をトルエン 3 mL に溶解させ、70-80℃で6時間反応させる。反応混合物をメタノール 200 mL に注ぎ、白色固体を再沈殿する。この白色固体をトルエンに溶解させ、ろ過し、メタノール中に注いで再沈殿する。このトルエン/メタノール再沈殿をさらに一回行い、得られた白色固体を 7

10

20

30

40

50

0-80℃で真空乾燥する。白色固体P-1を500mg得る。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、得られたポリマーの重量平均分子量(Mw)は15000、数平均分子量(Mn)は45000となる。

【0066】

合成例5

例示化合物P-2の製造

M-2を原料に、重合反応を合成例4と同様に行い、P-2を得る。

【0067】

合成例6

例示化合物P-9の製造

M-9を原料に、重合反応を合成例4と同様に行い、P-9を得る。

【0068】

(発光素子)

本発明は第三に、一对の電極間に発光層又は発光層を含む複数の有機層を有する発光素子であって、少なくとも一層が本発明のポリマーを含むことを特徴とする発光素子(本明細書では、本発明の発光素子と定義する)である。

【0069】

本発明の発光素子は、本発明の前記ポリマーを利用する素子を利用する点以外は、通常の発光素子のシステム、駆動方法、利用形態と同様に実施できる。代表的な発光素子として有機EL素子を挙げることができる。次にこれについて詳述する。

【0070】

有機EL素子として用いる場合、本発明の前記のポリマーは、ホール注入材料、ホール輸送材料、発光層材料、電子輸送材料および電子注入材料のいずれとしても使用できるが、好ましく発光層材料、ホール輸送材料およびホール注入材料、さらに好ましくは発光層材料、特に好ましくは発光層材料中のホスト材料として好適に使用できる。

【0071】

本発明のポリマーは、単独で使用しても、他の有機材料や無機材料と併用して使用してもよい。併用する有機材料は、低分子有機材料であっても高分子材料であってもよい。また、他の高分子有機材料と積層塗布して使用することも可能である。更には、低分子化合物と混合し、積層して使用することも可能である。この場合、低分子化合物はポリマーバインダーと混合して塗布しても、真空蒸着、スパッタリング等の方法で積層してもよい。

【0072】

本発明のポリマーを含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、電子写真法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法、転写法が好ましく、また、蒸着時の熱分解回避の点からコーティング法がより好ましい。

【0073】

本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0074】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、

10

20

30

40

50

導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。

【0075】

陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～500nmである。

【0076】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上のものを用いる。

【0077】

陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0078】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、酸化物、金、銀、鉛、アルニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イットリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることができる。

【0079】

陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～1μmである。

【0080】

陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0081】

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよく一重項励起子または三重項励起子のいずれから発光するものであっても良い。好ましくは遷移金属錯体、更に好ましくはオルトメタル化金属錯体を含有するものであるが、他の発光材料を併用して用いることもできる。例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、ス

10

20

30

40

50

チリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビスチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物およびこれらの誘導体、8-キノリノールの金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。

【0082】

発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。

10

【0083】

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0084】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物及びこれらの誘導体、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、カーボン膜等が挙げられる。

20

【0085】

正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

30

【0086】

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

40

【0087】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルビジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニンおよびこれらの誘導体、8-キノリノールおよびこ

50

これらの誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。

【0088】

電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0089】

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0090】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

【0091】

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法を適用できる。

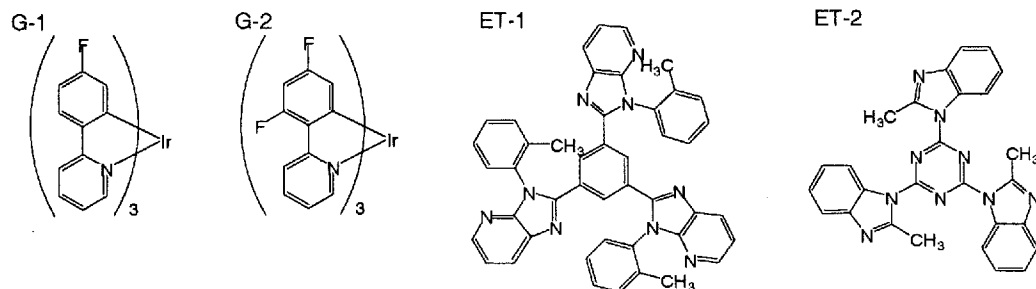
【0092】

【実施例】

以下に本発明の実施例および比較例を例示して説明するが、本発明はこれらの例により限定されるものではない。なお以下の発光層ホストG-1およびG-2と電子輸送材料ET-1およびET-2は、特開2002-100476を参照して合成できる。

【0093】

【化22】



【0094】

実施例1

25 mm×25 mm×0.7 mmのガラス基板上にITOを150 nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とする。この透明支持基板をエッチング、洗浄する。このITOガラス基板上に、ホール輸送層のBaytron P（商品名、PEDOT-PSS溶液（ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸ドープ体）／バイエル社製）をスピコートした後、100℃で1時間真空乾燥する（膜厚約50 nm）。本発明の発光層ホスト化合物P-1 20 mg、発光層ゲスト化合物G-1（上記構造）1 mg及び電子輸送材料ET-1（上記構造）6 mg、を1,2-ジクロロエタン2.5 gに溶解し、洗浄した基板上にスピコートする（膜厚約170 nm）。さらにLiFを膜厚約1 nmを順に $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paの真空中で、基板温度室温の条件下蒸着する。この上にパターニングしたマスク（発光面積が5 nm×4 nmとなるマスク）を設置し、アルミニウムを膜厚約200 nm蒸着して素子を作製する。なお、作製した素子は乾燥グローブボックス内で封止する。

10

【0095】

実施例2

実施例1の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに本発明の発光層ホスト化合物P-2を用いた以外は実施例1と全く同様にして素子を作製する。

【0096】

実施例3

実施例1の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに本発明の発光層ホスト化合物P-9を用いた以外は実施例1と全く同様にして素子を作製する。

20

【0097】

実施例4

実施例1の素子において、発光層ゲスト化合物G-1の代わりに発光層ゲスト化合物G-2（上記構造）を用いた以外は実施例1と全く同様にして素子を作製する。

【0098】

実施例5

実施例4の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに本発明の発光層ホスト化合物P-9を用いた以外は実施例1と全く同様にして素子を作製する。

【0099】

比較例1

比較化合物ポリビニルカルバゾール（PVK）の合成：合成例4において、出発原料M-1をビニルカルバゾールに代えた以外は合成例4と全く同様にして重合させ、PVKを得る。実施例1の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに上記PVKを用いて実施例1と同様に素子を作製する。

30

【0100】

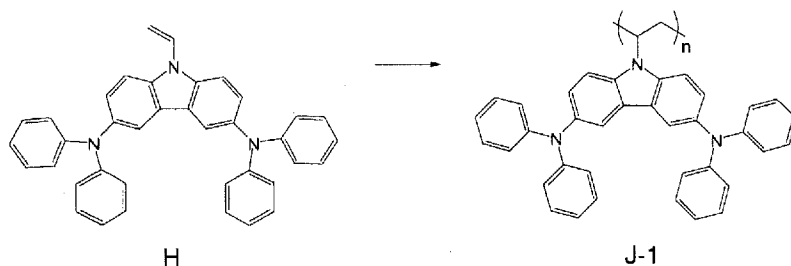
比較例2

比較化合物J-1の合成：合成例1において、出発原料のカルバゾールをジフェニルアミンに代えた以外は合成例1と全く同様にしてモノマーHを合成する。これをM-1の代わりに用いた以外は合成例4と全く同様に重合させ、J-1を得る。

【0101】

40

【化23】



50

【0102】

実施例1の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに比較化合物J-1を用いた以外は実施例1と全く同様にして素子を作製する。

【0103】

比較例3

比較例1の素子において、本発明の発光層ゲスト化合物G-1の代わりに上記G-2を用いた以外は比較例1と全く同様にして素子を作製する。

【0104】

比較例4

比較例2の素子において、本発明の発光層ゲスト化合物G-1の代わりに上記G-2を用いた以外は比較例2と全く同様にして素子を作製する。 10

【0105】

実施例6

25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とする。この透明支持基板をエッチング、洗浄した。このITOガラス基板上に、ホール輸送層のBaytron P（PEDOT-PSS溶液（ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸ドープ体）／バイエル社製）をスピンコートした後、100℃で1時間真空乾燥する（膜厚約50nm）。この上に本発明の発光層ホスト化合物P-1 20mgと発光層ゲスト化合物G-2（上記構造）1mgを1,2ジクロロメタン3mLに溶解した溶液をスピンコートする（膜厚約70nm）。次いで、電子輸送材料（ET-2、上記構造）を蒸着する（膜厚約70nm）。さらにLiFを膜厚約1nmを順に $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paの真空中で、基板温度室温の条件下蒸着する。この上にパターンニングしたマスク（発光面積が5nm×4nmとなるマスク）を設置し、アルミニウムを膜厚約200nm蒸着して素子を作製する。なお、作製した素子は乾燥グローブボックス内で封止する。 20

【0106】

実施例7

実施例6の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに本発明の発光層ホスト化合物P-2を用いた以外は実施例6と全く同様にして素子を作製する。

【0107】

実施例8

実施例6の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに本発明の発光層ホスト化合物P-9を用いた以外は実施例6と全く同様にして素子を作製する。

【0108】

比較例5

実施例6の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに上記PVKを用いた以外は実施例6と全く同様にして素子を作製する。

【0109】

比較例6

実施例6の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに比較化合物J-1を用いた以外は実施例6と全く同様にして素子を作製する。 40

【0110】

素子評価

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400を用いて、直流電圧を各素子に印加し、発光させる。その輝度をトプコン社製輝度計BM-8を用い、発光波長と色度座標を浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定する。これらの数値をもとに、輝度換算法により外部量子効率を算出する。

【0111】

以上の結果を下の表にまとめる。

【0112】

【表 1】

表 1

発光素子	発光層		電子 輸送材	発光波長 (nm)	外部量子 効率
	ホスト	ゲスト			
実施例1	P-1	G-1	ET-1	486	9.1
実施例2	P-2	G-1	ET-1	486	9.5
実施例3	P-9	G-1	ET-1	486	8.5
実施例4	P-1	G-2	ET-1	474	8.3
実施例5	P-9	G-2	ET-1	474	8.9
比較例1	PVK	G-1	ET-1	486	3.2
比較例2	J-1	G-1	ET-1	486	4.5
比較例3	PVK	G-2	ET-1	474	2.1
比較例4	J-1	G-2	ET-1	474	3.3
実施例6	P-1	G-2	ET-2	474	8.8
実施例7	P-2	G-2	ET-2	474	9.1
実施例8	P-9	G-2	ET-2	474	8.1
比較例5	PVK	G-2	ET-2	474	3.7
比較例6	J-1	G-2	ET-2	474	4.9

10

【0113】

上記表から明らかなように、本発明のカルバゾール誘導体ポリマーを発光層ホスト材料に用いた素子は、従来のポリビニルカルバゾールもしくはポリビニル（ジアリール）カルバゾールを発光層ホスト材料に用いた素子より、青色～青緑色発光の外部量子効率が高い。すなわち、従来の青色～青緑色発光ホスト材料より好適である。

20

【0114】

【発明の効果】

本発明により、塗布工程を用いて、高い発光効率が可能な青色～青緑色発光素子を提供することができる。すなわち、本発明のカルバゾール誘導体は、前記ポリマーを合成するのに好適であり、このポリマーを発光層ホスト材料に用いた素子は、上記の優れた作用効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/22

F I

H 0 5 B 33/22

B

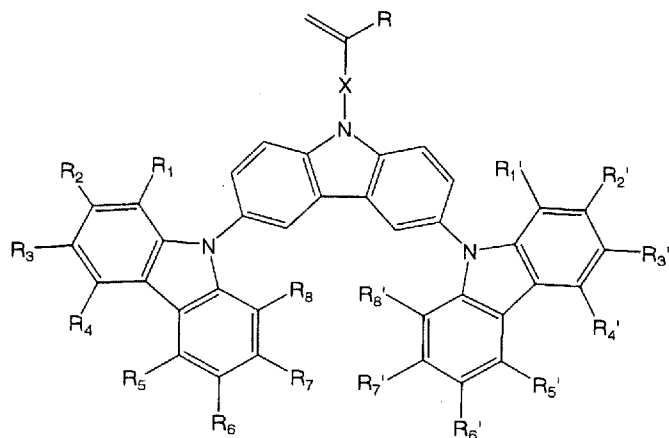
H 0 5 B 33/22

D

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4J100 AB02Q AG04Q AJ02Q AL02Q AM15Q AQ26P AS02Q BA29Q BC43Q BC48Q
BC49Q BC73Q BC75Q BC79Q CA01 CA03 DA01 JA32

【要約の続き】



(一般式 (I) において、R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁', R₂', R₃', R₄', R₅', R₆', R₇' および R₈' は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。Xは単結合もしくは二価の有機基を表す。)

【選択図】 なし